ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

ZWEIUNDZWANZIGSTER BAND

MIT 99 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1897.

Inhalt des zweiundzwanzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 9. Februar 1897.

Referate:

Bücherschau:

Heft 2.

Ausgegeben am 9. März 1897.

Referate:

Bücherschau:

Heft 3.

Ausgegeben am 15. April 1897.

Referate:

Bücherschau:

Heft 4.

Ausgegeben am 18. Mai 1897.

Referate:

Bücherschau:

Zersetzung und Bildung von Jodwasserstoff.

Von

Max Bodenstein.

(Mit 4 Figuren im Text.)

In Band 13, Heft 1 dieser Zeitschrift veröffentlichte ich eine Arbeit über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze, deren Ergebnisse, unter sich wohl übereinstimmend, mit der Theorie im Widerspruch standen. Ich hatte schon damals den Wunsch, den Grund des letzteren durch weitere Versuche aufzuklären, bin aber erst in jüngster Zeit zur Ausführung derselben gelangt, und zwar, wie ich vorausschicken will, mit sehr befriedigendem Erfolge.

Ohne mir eine bestimmte Vorstellung über die Ursache der Abweichung meiner früheren Versuche von der Theorie zu bilden, hoffte ich dieselbe aufzufinden durch Versuche über Bildung des Jodwasserstoffs aus seinen Elementen, bei denen diese nicht in molekularen Verhältnissen, sondern in wechselnden Mengen zur Reaktion gebracht wurden. Ich führte gewogene Mengen Jod und gemessene Mengen Wasserstoff in Glasröhrchen ein, erhitzte und bestimmte das freigebliebene Jod, den freigebliebenen Wasserstoff und den gebildeten Jodwasserstoff. Drei dieser fünf Daten würden zur Berechnung der Versuche genügen; die weiteren zwei sollten zur Kontrolle dienen, und sie waren es, die schliesslich zur Aufklärung der vorhandenen Widersprüche führten.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt. Jod wurde nach Stas' Vorschrift[1]) durch fraktioniertes Ausfällen aus wässeriger Lösung in Jodkalium gereinigt, in einem Reagensrohr geschmolzen und in gelindem Sieden erhalten. Aus diesem wurde es in den sehr engen und langen vertikalen Schenkel eines T-Rohres gesaugt, welches vorher lange von Wasserstoff durchströmt und so von Luft völlig befreit war. Darin erstarrte es schnell, fest und spiegelnd an den Glaswänden anliegend, und man konnte leicht kleine mit Glas umhüllte Jodstäbchen beliebiger Länge abschneiden. Dieselben wurden brutto abgewogen, nach Been-

[1]) Stas, Untersuchungen etc. Deutsch von Aronstein. Leipzig 1867.

digung des Versuchs wurde das leere Jodröhrchen gewogen und so die Menge des eingeführten Jods bestimmt.

Jedesmal dreizehn solcher Jodröhrchen wurden in „Kugeln“ von etwa 30 ccm Inhalt eingefüllt, wie ich sie schon früher[1]) zu Versuchen über die Bildung des Gases verwendet hatte. Diese Kugeln wurden unmittelbar nach dem Einwägen der Röhrchen vom Glasbläser zusammengesetzt. Vor und hinter das System wurde je eine mit grossen Jodkrystallen gefüllte Kugel angeschmolzen, dazu bestimmt, die Luft im Innern mit Joddampf zu sättigen und so dem Verdampfen der abgewogenen Jodmengen vorzubeugen. Dies wurde in befriedigender Weise erreicht, wie zwei ohne vorausgehende Erhitzung nach der Füllung wieder gewogene Jodröhrchen ergaben.

Dies System von Kugeln, auf beiden Enden geschützt durch jodgefüllte Röhren, wurde auf der einen Seite verbunden mit einem U-Rohr, das auf Asbest verteiltes Phosphorpentoxyd enthielt, und an dies schloss sich ein Kolben an zur Entwicklung von Wasserstoff, der die beistehend skizzierte Form besass (Fig. 1). Das weite Rohr *a* diente zur Einführung einiger Stückchen Metall und wurde vor der Füllung zugeschmolzen, der Tropftrichter *b* und der Rundkolben *c* fassten je etwa 250 ccm und waren durch den Hahn *d* mit schräger Bohrung und beiderseitiger Quecksilberdichtung getrennt.

Auf der andern Seite standen die Kugeln in Verbindung mit einem Manometer von Barometerlänge und der von Krafft[2]) empfohlenen v. Baboschen Quecksilberluftpumpe. Um das Quecksilber dieser beiden Apparate vor Joddämpfen zu schützen, was für die Pumpe wenigstens unerlässlich ist, waren zuerst Rohre mit rotem Phosphor, und als diese sich als unzureichend erwiesen, solche mit aus drahtigem Oxyd durch Wasserstoff reduziertem Kupfer eingeschaltet, die die Joddämpfe quantitativ zurückhielten.

Die Verbindung mit Pumpe und Manometer geschah durch Quecksilberschliffe, der Hahn *d* am Kolben war ebenfalls von beiden Seiten und von oben mit Quecksilber überschichtet, die übrigen Teile des Apparates waren durch Verschmelzen verbunden, also ein Eindringen von Luft absolut ausgeschlossen.

Um dies letztere auch an der Pumpe mit vollständiger Sicherheit zu vermeiden — zugleich auch zur Vereinfachung —, gab ich dem mit dem Vakuum der Quecksilberfallröhre in Verbindung stehenden

---

[1]) a. a. O. Seite 74.

[2]) Ber. d. chem. Ges. **28**, 2583 (1895).

Teil derselben beistehende Gestalt (Fig. 2). *a* ist der Quecksilberschliff, *b* ein kleines Manometer, *c* eine Kapillare, die nach Beendigung des Versuchs abgebrochen wird, um wieder Luft einzulassen, und, wenn verbraucht, schnell wieder ausgezogen ist, *d* ein Raum für Phosphorsäureanhydrid, *e* endlich das obere Ende der Fallröhre.

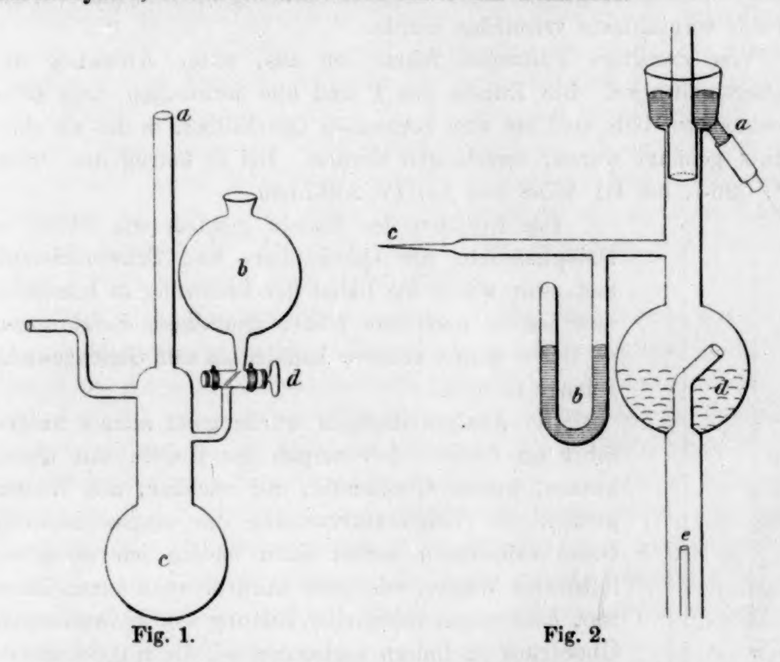


Fig. 1. Fig. 2.

Den Wasserstoff entwickelte ich aus reinstem Aluminium und ganz schwach salzsaurer Sublimatlösung, d. i. aus Aluminiumamalgam und Wasser. Dies Verfahren liefert äusserst reinen Wasserstoff und hat den Vorzug, dass es anfangs träge ist und sich durch Temperaturänderung sehr leicht regulieren lässt. Ich verfuhr zur Füllung mit Wasserstoff so, dass ich den Apparat zuerst auspumpte und dann von aussen durch den Hahn *d* am Kolben aus einer schon lange im Gange befindlichen Entwicklung Wasserstoff einleitete, wobei das mit Gummi über dem Hahn eingefügte Glasrohr noch durch Überschichten mit Quecksilber vollkommen eingedichtet wurde. Nach dieser Wasserstoffeinleitung wurde noch einmal evakuiert und die Verbindung mit der Pumpe abgeschmolzen. Dann wurde aus dem Trichter *b* eine auf 0° abgekühlte, ausgekochte und während ihres Aufenthalts im Trichter von Wasserstoff durchströmte Sublimatlösung eingelassen. Nachdem die so hervorgerufene Wasserstoffentwicklung ungefähr den gewünschten

Druck erreicht hatte, wurde die Verbindung zwischen Kugeln und Kolben abgeschmolzen und nun der Apparat ein paar Stunden lang — während niemand im Zimmer war — bis zur Konstanz von Druck und Temperatur sich selbst überlassen. Endlich wurden die Kugeln in alter Weise voneinander geschmolzen, wobei Erwärmung nichtkapillarer Teile auf das sorgfältigste vermieden wurde.

Vier derartige Füllungen führte ich aus, unter Änderung der Wasserstoffdrucke. Die Kugeln von I sind alle zerbrochen, teils beim Abschmelzen, teils sind sie vom kochenden Quecksilber, in das sie ohne Schutz gehängt waren, zerschlagen worden. Bei II betrug der Druck (0°) 596·7, bei III 465·8 und bei IV 259·7 mm.

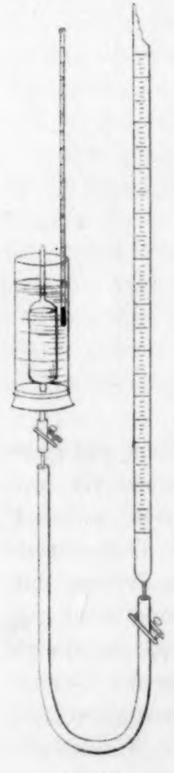
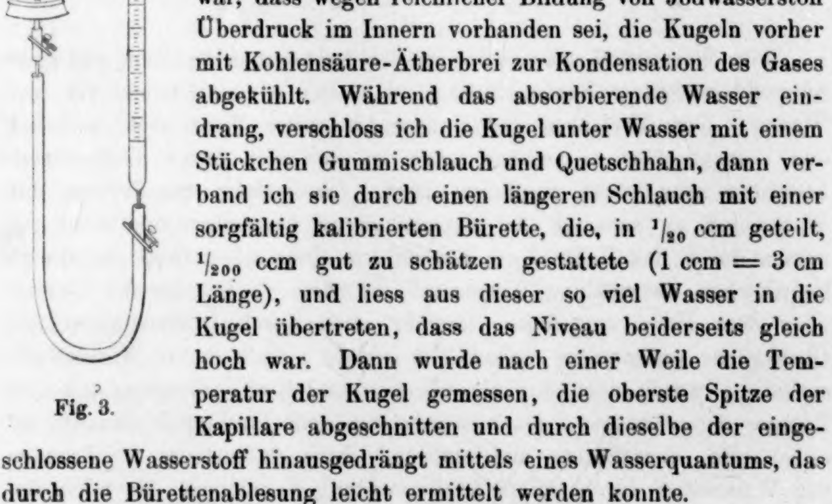


Fig. 3.



Das Erhitzen der Kugeln geschah wie früher in Dampfmänteln von Quecksilber- und Schwefeldampf, und zwar wurde die Dauer der Erhitzung so bemessen, dass ich — nach den früher gemachten Erfahrungen — sicher darauf rechnen konnte, bis zum Gleichgewicht gelangt zu sein.

Die Analyse dagegen wurde ganz anders ausgeführt als früher. Ich umgab die Kugeln mit einem kurzen, weiten Glasmantel, der nachher, mit Wasser gefüllt, die Temperaturmessung des eingeschlossenen Gases erleichtern sollte; dann öffnete ich sie unter luftfreiem Wasser, und zwar wurden, wenn anzunehmen war, dass wegen reichlicher Bildung von Jodwasserstoff Überdruck im Innern vorhanden sei, die Kugeln vorher mit Kohlensäure-Ätherbrei zur Kondensation des Gases abgekühlt. Während das absorbierende Wasser eindrang, verschloss ich die Kugel unter Wasser mit einem Stückchen Gummischlauch und Quetschhahn, dann verband ich sie durch einen längeren Schlauch mit einer sorgfältig kalibrierten Bürette, die, in $^1/_{20}$ ccm geteilt, $^1/_{200}$ ccm gut zu schätzen gestattete (1 ccm = 3 cm Länge), und liess aus dieser so viel Wasser in die Kugel übertreten, dass das Niveau beiderseits gleich hoch war. Dann wurde nach einer Weile die Temperatur der Kugel gemessen, die oberste Spitze der Kapillare abgeschnitten und durch dieselbe der eingeschlossene Wasserstoff hinausgedrängt mittels eines Wasserquantums, das durch die Bürettenablesung leicht ermittelt werden konnte.

Die zu dieser Messung nötigen Manipulationen erforderten recht

viel Aufmerksamkeit, zumal die länger erhitzten Kugeln äusserst zerbrechlich werden, und es sind mir daher ein paar Wasserstoffbestimmungen missglückt. Indes genügen ja auch die andern Versuchsdaten zur Berechnung, und die meisten Wasserstoffbestimmungen sind auch ohne Unfall zu Ende geführt worden. Die Möglichkeit, dass sich Wasserstoff im absorbierenden Wasser löst, könnte die betreffenden Zahlen zu klein erscheinen lassen. Doch wird dieser Fehler, wenn er überhaupt ohne längeres Schütteln des Gases mit dem Wasser merklich ist, offenbar kompensiert durch die Tension des Wasserdampfes, Jods und Jodwasserstoffs über dem Absorptionsmittel. Jedenfalls hat sich ein Einfluss dieser Löslichkeit niemals beobachten lassen, obwohl er besonders bei den weiter unten zu erwähnenden, mit annähernd molekularen Mengen der Elemente angestellten Versuchen der Tabelle 8 unzweifelhaft hätte zu Tage treten müssen.

Nach der Wasserstoffbestimmung wurde der Inhalt der Kugel quantitativ, wenn nötig mit Hilfe von etwas zehnprozentiger Jodkaliumlösung, in einen kleinen Erlenmeyerkolben übergeführt und nun zuerst das Jod mit unterschwefligsaurem Natron und Jod in Jodkalium titriert, alsdann die als Indikator zugesetzte Stärke durch einen Tropfen unterschwefligsaures Natron wieder entfärbt, und endlich die Jodwasserstoffsäure mit Natronlauge und Phenolphtaleïn bestimmt. Es wurde beachtet, dass die Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und Jod, sowie das zur Absorption verwendete Wasser neutral reagierten, so dass die Bestimmung der Acidität durch die vorhergehenden Operationen nicht beeinflusst wurde.

Endlich wurde nach Beendigung der Titrationen der Inhalt der Kugel durch Auswägen mit Wasser bestimmt, unter Berücksichtigung der Korrekturen für die Temperatur und für das Volum des festen, dem Gewicht nach bekannten Jods, um in Verbindung mit der bei der Füllung beobachteten Temperatur und dem zugehörigen Druck die Menge des angewandten Wasserstoffs zu ergeben, und schliesslich wog ich das leere Jodröhrchen zur Bestimmung der Menge des angewandten Jods.

Alle so gemessenen Grössen wurden auf den gasförmigen Zustand und auf 0° und 760 mm Druck umgerechnet und in Kubikcentimetern ausgedrückt, unzweifelhaft der bequemste Weg für die spätere Berechnung, da man so unmittelbar zur Kenntnis der molekularen Verhältnisse gelangt.

So war beispielsweise bei Kugel II, 10:

Angewandter $H = 28{\cdot}17$ g H_2O von $13{\cdot}8^0$
$= 28{\cdot}23$ ccm bei 0^0
$-\ 0{\cdot}10$ ccm J fest

$28{\cdot}13$ ccm

und zwar bei $17{\cdot}67^0$ und $637{\cdot}1$ mm ($17{\cdot}70^0$).
Also $= 22{\cdot}14$ ccm (0^0, 760 mm).

Angewandtes $J = 0{\cdot}4971$ g $= 43{\cdot}27$ ccm (0^0, 760 mm).
Gefundener $H = 0{\cdot}975$ ccm bei $15{\cdot}88^0$ und $749{\cdot}8$ mm ($16{\cdot}52^0$)
$= 0{\cdot}91$ ccm (0^0, 760 mm).

Gefundenes J entsprach $46{\cdot}95$ ccm $Na_2S_2O_3$
$-\ 3{\cdot}33$ ccm Jodlösung

$45{\cdot}88$ ccm $Na_2S_2O_3$
$= 22{\cdot}18$ ccm J (0^0, 760 mm).

Gefundener HJ entsprach $20{\cdot}06$ ccm $NaOH = 2 \times 18{\cdot}39$ ccm HJ (0^0, 760 mm).

Die Versuchsdaten habe ich in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt. Diese enthalten zunächst Füllung und Nummer für jede Kugel, dann die Zeit der Erhitzung, t, in Stunden. Weiter stehen unter H_g und J_g die eingeführten Gesamtmengen, unter H_f und J_f die gefundenen freien Quanta der Elemente, unter HJ der gefundene Jodwasserstoff — alles in Kubikcentimeter Gas von 0^0 und 760 mm ausgedrückt. Die Differenzen $H_g - H_f$ und $J_g - J_f$, die den zur Bildung der Verbindung verbrauchten Wasserstoff, bezw. das Jod darstellen — zwei Grössen, die, theoretisch gleich, auch in den Tabellen nicht merklich voneinander abweichen — finden sich in den Kolumnen 9 und 10. Ihre Summe müsste nun dem gefundenen Jodwasserstoff entsprechen; es zeigt sich aber, dass die Menge des letzteren stets erheblich hinter der Summe von verbrauchtem Jod und verbrauchtem Wasserstoff zurückbleibt. Diese Differenz befindet sich in der 11. Kolumne.

Die Ergebnisse der Versuche siehe S. 567:

Aus der letzten Kolumne ergiebt sich nun die überraschende Thatsache, dass bei jedem Versuche eine gewisse Menge Gas verschwunden ist, und zwar gleichviel Jod wie Wasserstoff, weshalb wir das verlorene Gas sicher als Jodwasserstoff bezeichnen können. Die Menge desselben ist abhängig von der Temperatur — im Schwefeldampf etwa 3 ccm im Mittel, im Quecksilberdampf etwa 6 ccm —, wenn dieser Umstand nicht vielmehr auf die erheblich verschiedene Dauer der Erhitzung zurückzuführen ist. Denn auch von dieser wird das verschwundene Gas anscheinend ein wenig beeinflusst — Kugel II, 4 bis III, 9, im Queck-

Tabelle 1.

Schwefeldampf 448°.

F.	№	t	H_g	J_g	H_f	J_f	HJ	H_g-H_f	J_g-J_f	$(H_g-H_f)+(J_g-J_f)-HJ$
I	1	9	22·10	6·94	15·46	0·11	10·22	6·64	6·83	3·25
	3	8½	22·13	16·18	7·74	1·59	25·72	14·39	14·59	3·26
	5	8½	22·22	26·99	3·17	8·06	34·72	19·05	18·93	3·26
	7	7½	22·19	33·55	2·06	13·40	36·98	20·13	20·15	3·30
	9	6½	21·90	54·29	1·07	33·46	38·68	20·83	20·83	2·98
	11	7½	21·83	68·79	0·51	47·49	—	21·32	21·30	—
	13	6½	21·54	102·53	0·27	81·08	—	21·27	21·45	—
III	2	9	16·88	8·66	—	0·42	14·22	—	8·24	2·26
	4	9½	17·11	13·26	5·35	1·55	20·70	11·76	11·71	2·77
	6	9½	16·72	16·86	—	3·69	—	—	13·17	—
	8	9¼	17·42	25·07	1·73	9·43	28·04	15·69	15·64	3·29
	10	9	16·86	41·23	0·65	25·11	27·64	16·21	16·12	4·69
IV	2	14	9·44	4·13	5·27	0·13	5·66	4·17	4·00	2·51
	4	14	9·59	6·76	3·18	0·54	9·52	6·41	6·22	3·11
	6	11	9·54	10·59	1·40	2·60	13·34	8·14	7·99	2·79
	8	11	9·59	15·93	0·72	7·03	14·82	8·87	8·90	2·85
	10	9¾	9·58	28·98	0·32	19·83	15·40	9·26	9·15	3·01
	12	9¾	9·48	34·86	0·33	25·54	15·12	9·15	9·32	3·35

Tabelle 2.

Quecksilberdampf 350°.

F.	№	t	H_g	J_g	H_f	J_f	HJ	H_g-H_f	J_g-J_f	$(H_g-H_f)+(J_g-J_f)-HJ$
II	4	166	22·30	15·81	7·64	1·02	23·92	14·66	14·79	5·47
	6	„	22·22	21·20	4·29	3·24	28·96	17·93	17·96	7·07
	8	„	22·05	30·87	1·75	10·59	35·18	20·30	20·28	5·40
	10	„	22·14	43·27	0·91	22·18	36·78	21·23	21·09	5·56
III	3	„	16·93	12·15	—	0·87	17·82	—	11·28	4·74
	7	„	17·09	19·80	1·90	4·73	24·12	15·19	15·07	6·14
	9	„	17·28	31·63	0·78	15·04	27·56	16·50	16·59	5·53
	11	260	17·06	38·44	0·49	22·87	25·50	16·57	15·57	6·64
	13	„	16·58	43·13	0·45	27·00	25·08	16·13	16·13	7·18
IV	1	„	9·74	2·88	7·08	0·00	0·00	2·66	2·88	5·54
	3	„	9·49	5·38	4·12	0·08	5·02	5·37	5·30	5·85
	5	„	9·55	8·77	1·42	0·91	9·60	8·13	7·86	6·39
	7	„	9·58	13·62	0·57	4·56	11·68	9·01	9·06	6·39
	9	„	9·65	29·79	0·22	20·05	12·34	9·43	9·74	6·83
	11	„	9·55	27·34	0·22	17·82	11·98	9·33	9·52	6·87
	13	„	9·58	25·69	0·17	15·95	12·68	9·41	9·74	6·50

silberdampf 166 Stunden, zeigten etwa 5·8 ccm Gasverlust, Kugel III, 11 bis IV, 13 bei 260 Stunden Erhitzung etwa 6 ccm.

Dagegen ist der Jodwasserstoffverlust im weitgehendsten Masse unabhängig von der Menge des vorhandenen Gases. So war einerseits in IV, 1 aller mögliche Jodwasserstoff verschwunden: das zur Absorption eingedrungene Wasser reagierte absolut neutral, wie vor der Be-

nutzung, obwohl das eingeführte Jod so vollständig verschwunden war, dass die Stärkereaktion ausblieb; andererseits ist aber der Gasverlust auch in Kugeln mit viel Jodwasserstoff (z. B. II, 10) nicht grösser als bei denen, die nur ganz wenig enthielten (IV, 3).

Zur Erklärung dieser Erscheinungen liegt nun die Annahme äusserst nahe, dass der Jodwasserstoff von der Glassubstanz aufgenommen wird, eine Ansicht, für deren Stichhaltigkeit ich noch eine ganze Reihe von Versuchen angestellt habe.

1. Die Unabhängigkeit des Jodwasserstoffverbrauchs von seinem Partialdruck kann dabei freilich anfangs ein wenig befremden. Bedenkt man indes, dass nur die äusserste Oberflächenschicht des Glases zur Reaktion gelangen kann, und nimmt man an, dass die in ihr vorhandene wirksame Substanz, etwa das Alkali, bis zu seinem Aufbrauch sich mit Jodwasserstoff umsetzt, so wäre die Unabhängigkeit dieser Reaktion vom Druck nicht weiter merkwürdig.

2. Dass der Jodwasserstoffverlust für alle Kugeln — bei gleicher Temperatur — gleich ist, erklärt sich aus der gleichen Grösse ihrer Oberfläche. Als ich Kugeln der bei meiner früheren Arbeit meist benutzten Form (Inhalt nur 13 ccm) anwandte, war der Gasverbrauch geringer, als ich andere Gefässe mit besonders grosser Oberfläche und einem Inhalt wie die „Bildungskugeln" benutzte, erheblich grösser als bei diesen. Ja der Gasverbrauch ist annähernd direkt proportional der Oberfläche.

Tabelle 3.

Etwa sechs Stunden im Schwefeldampf.

Volum	Oberfläche	Verlust
ca. 27 ccm	55 cm²	2·8 ccm
„ 13 „	25 „	1·2 „
„ 23 „	75 „	3·5 „

Diesen Thatsachen entspricht auch, dass neue Kugeln, mit ganz glatter Oberfläche, langsamer das Gas aufnehmen als solche, die schon benutzt und so in makroskopisch freilich unsichtbarer Weise angeätzt worden sind.

3. Was die sehr geringe Abhängigkeit von der Dauer der Erhitzung anlangt, so erklärt sich diese daraus, dass die äusserste Glasschicht schnell die mögliche Menge Jodwasserstoff aufnimmt, und dass dann die darunter liegenden Schichten nur nach Massgabe der minimalen Porosität der obersten, oder vielleicht durch den nicht absolut vom flüssigen Zustand verschiedenen „festen" Zustand des Glases zur

Reaktion gelangen. Dass die Gasaufnahme zuerst sehr schnell erfolgt, nachher nur langsam, wurde durch besondere Versuche festgestellt.

4. Endlich muss der Jodwasserstoffverlust auch abhängig sein von der Substanz des Glases; in der That gaben Kugeln aus Jenenser Normalglas und noch viel deutlicher solche aus Bombenglas für Einschmelzröhren, von Schott und Genossen, erheblich geringere Gasverluste.

Die Belege für die unter 1. bis 4. aufgestellten Behauptungen finden sich in den weiter unten mitgeteilten Versuchen, die ich, um Wiederholungen zu vermeiden, hier nicht besonders zusammengestellt habe.

Das durch die Reaktion gebildete Jodnatrium erscheint als weisser Anflug der inneren Glasoberfläche mehr oder minder deutlich bei allen Kugeln. Am auffallendsten war das Auftreten desselben bei Kugel III, 1, wo alles Jod verbraucht war und diese weisse Abscheidung geradezu die Stelle des braunen Jodniederschlags einnahm. Es lässt sich ausserdem als Trockenrückstand des zur Absorption verwendeten Wassers nachweisen. Doch entspricht seine Menge keineswegs dem verschwundenen Jodwasserstoff, sondern bleibt merklich hinter derselben zurück, sei es, dass das gebildete Jodnatrium mechanisch zu fest in der Glassubstanz eingeschlossen ist, als dass es durch dreimaliges Ausspülen mit kaltem Wasser hätte entfernt werden können, sei es, was mir plausibler erscheint, dass es sich mit der Glassubstanz zu einem neuen, in Wasser schwer löslichen Glase legiert hat. Letzterer Möglichkeit entspricht der Umstand, dass die länger mit Jodwasserstoff erhitzten Kugeln nach dem Erkalten an der inneren Glasoberfläche zahlreiche kleine Risse zeigen, wie das sogenannte „Eisglas", und gegen Temperaturänderungen äusserst empfindlich sind, gemäss der jedem Glasbläser bekannten Erfahrung, dass sich verschiedene Glassorten nicht oder nur sehr schlecht verschmelzen lassen.

Die Messungen der Trockenrückstände des Absorptionswassers gaben — nur mehr qualitative Versuche — I 0·008 g, II 0·006 g, III 0·003 g, während der Gasverlust bei analogen Versuchen auf etwa 0·03 g für I und II und 0·02 g für III hätte schliessen lassen.

Diese Absorption einer bestimmten Menge Jodwasserstoff durch die Glaswände, die unabhängig ist von der Konzentration desselben, erklärt nun vollkommen die merkwürdige Zunahme der Zersetzung mit steigendem Druck, die ich bei meiner früheren Arbeit beobachtet hatte. Um das krasseste Beispiel zu benutzen, betrachten wir die Bestimmungen

für Quecksilberdampf. Ich fand dort bei einem Füllungsdruck p den Zersetzungsgrad x:

Tabelle 4.

p	x
$^1/_2$ Atmosph.	0·135
1 „	0·176
$1^1/_2$ „	0·192
2 „	0·199

Die Kugeln, deren jede fast genau 13 ccm fasste, enthielten nun die auf 0° und 760 mm reduzierten Gasmengen M der folgenden Tabelle; von dieser verschwand etwa die konstante Menge 2 ccm, so dass der Rest R zurückblieb. Zerfällt nun von diesem letzteren die vom Druck unabhängige Menge von 21 % — gegen welche Zahl etwa die obigen Werte für x konvergieren — so ist das Quantum zerfallenen Gases $= R \times 0·21$. Beziehe ich nun dieses, wie ich es bei meinen Versuchen gethan habe, auf die insgesamt eingeführte Menge M, nicht, wie es richtig wäre, auf den unabsorbierten Rest R, so gelange ich zu Zahlen x_1, die von den seinerzeit mitgeteilten x nur unbedeutend abweichen, und zwar in einem Sinne, wie er durch die längere Erhitzung der Kugeln mit geringem Druck und die dadurch bewirkte etwas stärkere Absorption durch das Glas erklärlich ist.

Tabelle 5.

M	R	$R \times 0·21$	x_1
6·5	4·5	0·945	0·145
13·0	11·0	2·31	0·178
19·5	17·5	3·675	0.188
26·0	24·0	5·24	0·201

Man wäre also im stande, auf Grund der im vorstehenden mitgeteilten Erfahrungen über die Absorption des Jodwasserstoffs durch das Glas die Unabhängigkeit der Zersetzung vom Druck, wie sie die Theorie fordert, herauszurechnen. Indessen erschien es mir doch nötig, das Versuchsmaterial hierüber etwas zu vervollständigen, zumal ja auch die zur Ausführung dieser Rechnung verwendeten Data nur aus der Analogie mit den Versuchen in grösseren Kugeln schätzungsweise abgeleitet waren. Ausserdem war es wünschenswert, um die Berechnung der Bildungsversuche im Sinne des Massenwirkungsgesetzes zu ermöglichen, die Gleichgewichte für äquimolekulare Mengen Jod und Wasserstoff mit möglichster Exaktheit zu bestimmen, sowie endlich einen besseren

Einblick in das Verhältnis der Zeit zum Absorptionsvorgang zu gewinnen, um so auch die alten Zeitversuche zu kontrollieren und, wenn nötig, richtig zu stellen.

Um dabei unter denselben Verhältnissen zu arbeiten, in Bezug auf Glasoberfläche etc., wie früher, ging ich wieder zu den damals benutzten kleinen Kugeln über, die mit fertigem Jodwasserstoff beschickt wurden. Die Füllungen wurden wie bei den Bildungskugeln ausgeführt, nur war das dort angewandte Manometer durch ein T-Rohr ersetzt, dessen vertikaler Schenkel, 80 cm lang, unten in Quecksilber tauchte, eine Vorrichtung, die ebensogut als Druckmesser, wie als ein nur nach aussen sich öffnendes Ventil fungierte. Durch das Evakuieren vor der Füllung vermied ich, worauf ich unten noch einmal zurückgreifen muss, die früher der Jodwasserstoffentwicklung vorausgehende Verdrängung der Luft durch Wasserstoff.

Mit solchen Kugeln machte ich zunächst Bestimmungen des Gleichgewichts in Schwefeldampf und in Quecksilberdampf, immer unter gleichzeitiger Feststellung der absorbierten Gasmenge. Ich ermittelte zu dem Zweck: die eingeführte Gasmenge, aus Volum der Kugel, und Druck und Temperatur beim Füllen, freies Jod und unzersetzten Jodwasserstoff durch Titration. Der frei gewordene Wasserstoff wurde dabei nicht gemessen, da unter Voraussetzung molekularer Verhältnisse zwischen den Elementen die obigen Data zur Berechnung des Zersetzungsgrades wie des Gasverlusts genügen.

Dabei erhielt ich folgende Zahlen:

Tabelle 6.

№	Siede-mittel	t Stunden	J	HJ	$HJ+2J$	Eingeführter HJ	Gasverlust	$x=\frac{J}{\frac{1}{2}HJ+J}$	x Mittel
1	S	$3^1/_2$	1·26	8·88	11·40	12·23	0·83	0·2213	0·2210
2	„	$7^1/_2$	1·21	8·58	11·00	12·18	1·18	0·2203	
3	„	$7^1/_2$	1·22	8·58	11·02	12·27	1·25	0·2213	
4	Hg	120	0·93	7·86	9·72	11·29	1·57	0·1914	0·1948
5	„	120	0·83	6·84	8·50	11·34	2·84	0·1953	
6	„	150	1·03	8·38	10·44	12·45	2·01	0·1968	
7	„	150	1·01	8·32	10·34	12·18	1·84	0·1956	
8	„	300	0·62	5·24	6·48	9·30	2·82	0·191	
9	„	300	0·36	2·98	3·70	6·43	2·73	0·194	

Versuch 8 und 9 stammen von älteren Füllungen, bei welchen der Druck (0°) beziehungsweise 541·4 und 390·2 mm betrug. Diese beiden beweisen direkt die Unabhängigkeit der Zersetzung vom Druck. Für die Gasabsorption ist besonders der letzte charakteristisch; ist doch bei ihm fast die Hälfte des eingeführten Gases verschwunden, so dass er,

nach der alten Berechnungsart für x, den Wert 0·112 (!) gegeben haben würde.

Nun füllte ich einige Kugeln aus Bombenglas (B) und Normalglas (N) und diese gaben:

Tabelle 7.

№	Siedemittel	t Stunden	J	HJ	$HJ+2J$	Eingeführter HJ	Gasverlust	$x = \frac{J}{\frac{1}{2}HJ+J}$	x Mittel
B 1	S	3	1·08	7·80	9·96	10·28	0·32	0·217	0·215
2	„	3	1·13	8·20	10·46	10·69	0·23	0·216	
3	„	4	1·21	8·96	11·38	11·69	0·31	0·213	
N 1	„	3	1·25	9·04	11·54	12·03	0·49	0·217	
2	„	3	1·28	9·54	12·10	12·41	0·31	0·212	
3	„	$2\frac{1}{2}$	1·30	9·40	12·00	12·44	0·44	0·217	
B 4	Hg	120	0·95	8·00	9·90	10·30	0·40	0·192	0·190
5	„	120	0·95	7·94	9·86	10·27	0·41	0·195	
6	„	120	1·00	9·02	11·02	11·62	0·60	0·182	

Es zeigt sich also bei diesen Glassorten ein erheblich geringerer Gasverlust, wie ich das schon oben hervorgehoben hatte. Auffallend ist aber bei ihnen, dass der Grad der Zersetzung x unverkennbar kleiner ist als bei den entsprechenden Versuchen der Tabelle 6. Ich fand bald, dass das einem kleinen Unfall zuzuschreiben war, der bei der Füllung vorgekommen war, und den ich nicht genügend beachtet hatte. Ich hatte das System über Nacht an der arbeitenden Quecksilberluftpumpe gelassen; am Morgen war in die Bohrung des Hahns d am Kolben ein Tropfen von dem übergeschichteten Quecksilber hineingeraten. Ihn zu entfernen war nicht möglich, und so trat er nachher mit der einlaufenden Säure in den Kolben ein und entwickelte beim Erwärmen Wasserstoff. Als das Barometer auf etwa $\frac{1}{3}$ Atmosphäre gestiegen war, war das Quecksilbertröpfchen verbraucht, und ich entband nun zur Verdrängung des Wasserstoffs so viel Jodwasserstoff, als die leider nicht mehr sehr starke Säure noch zu liefern vermochte, so dass der Apparat nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung noch mehr als eine Stunde vom Jodwasserstoff durchströmt wurde. Obwohl nun die austretenden Gasblasen so gut wie vollständig von Wasser absorbiert wurden, wäre es möglich gewesen, dass der Wasserstoff nicht vollständig aus den Kugeln verdrängt worden wäre. Dadurch wäre das Verhältnis $H:J > 1$ geworden, und die gefundenen Werte für x, die ja aus $\frac{J}{\frac{1}{2}HJ+J}$ berechnet waren, hätten zu klein erscheinen müssen. Glücklicherweise hatte ich die Kugeln Nr. 4—6 noch nicht analysiert; ich konnte also in ihnen noch die Bestimmung des Wasserstoffs vornehmen, und dabei zeigte sich denn in der That, dass ein Wasserstoffüberschuss vorhanden

gewesen war. Die mit besonderer Sorgfalt ermittelten Versuchszahlen, die übrigens die grosse Schärfe der verwendeten analytischen Methoden schön illustrieren, sind die folgenden, mit denselben Bezeichnungen wie oben in Tabelle 1 und 2:

Tabelle 8.

№	Siedemittel	t Stunden	H_f	J_f	HJ	$\frac{HJ}{2}+H = H_g$	$\frac{HJ}{2}+J = J_g$	$\frac{H_g}{J_g}$
N 4	Hg	120	1·24	1·10	9·74	6·11	5·97	1·024
5	„	„	1·12	1·065	9·15	5·695	5·64	1·010
6	„	„	1·15	1·08	9·30	5·80	5·73	1·012

№	$\frac{H_f}{H_g}$	$\frac{J_f}{J_g}$	x	$HJ+H+J$	Eingeführte Gasmenge	Gasverlust
N 4	0·2030	0·1843	0·1937	12·08	12·80	0·72
5	0·1967	0·1888	0·1938	11·335	12·11	0·78
6	0·1983	0·1885	0·1949	11·53	12·35	0·82

Unter x habe ich in der viertletzten Kolumne die linear gewonnenen Mittelwerte aus den beiden vorhergehenden Zahlen gegeben, ein Verfahren, das bei dem äusserst geringen Unterschied zwischen den beiden letzteren unzweifelhaft statthaft ist, und das uns demnach einen zuverlässigen x-Wert für das molekulare Verhältnis der Elemente $\left(\frac{H_g}{J_g}=1\right)$ liefert.

Um durch diesen Wasserstoffüberschuss nicht noch einmal gestört zu werden, dichtete ich bei einer erneuten Füllung der sechs Bombenglaskugeln den erwähnten Hahn allseitig mit Vaseline ab. Diese Füllung ergab folgende Zahlen:

Tabelle 9.

№	Siedemittel	t Stunden	J	HJ	$HJ+2J$	Eingeführter HJ	Gasverlust	$x=\frac{J}{^1/_2 HJ+J}$	x Mittel
B 7	S	3	1·27	9·02	11·56	11·85	0·29	0·2201	0·2187
8	„	4	1·08	7·90	10·06	10·41	0·35	0·2194	
9	„	4	1·12	8·10	10·34	10·46	0·12	0·2165	
10	Hg	150	0·98	8·12	10·08	10·42	0·34	0·1948	0·1949
11	„	150	1·03	8·48	10·54	10·84	0·30	0·1954	
12	„	150	1·12	9·24	11·48	11·79	0·31	0·1947	

Benutzen wir nun zur Berechnung der Mittelwerte für die beiden Gleichgewichte nur die absolut einwandfreien Zahlen der Tabellen 6, 8 und 9, wobei wir noch die Versuche 8 und 9 der Tabelle 6 aus-

scheiden, einmal wegen ihrer sehr kleinen absoluten Zahlen, und zweitens weil die betreffenden Kugeln von alten Füllungen, mit Wasserstoffanwendung, herrühren, so erhalten wir:

Tabelle 10.
Schwefeldampf.

№	x
6·1	0·2213
2	0·2203
3	0·2213
B 7	0·2201
8	0·2194
9	0·2164
Mittel	0·2198

Tabelle 11.
Quecksilberdampf.

№	x
6·4	0·1914
5	0·1953
6	0·1968
7	0·1956
N 4	0·1937
5	0·1938
6	0·1949
B 10	0·1948
11	0·1954
12	0·1947
Mittel	0·1946

Diese Zahlen sind nun nicht unerheblich kleiner als diejenigen, gegen welche die alten vom Druck abhängigen Gleichgewichtszahlen konvergieren; dort fand ich

Tabelle 12.

	S	Hg
½ Atm.	0·202	0·135
1 „	0·214	0·176
1½ „	0·223	0·192
2 „	0·231	0·199
∞ also etwa	0·24	0·21

Die Erklärung dafür ist leicht zu geben, wenn man bedenkt, dass das damals benutzte Gas ebensowenig von überschüssigem Wasserstoff frei gewesen sein kann, wie das der Tabelle 8. Die Vergrösserung der x-Werte entspräche nach den Erfahrungen dieser Tabelle dem Vorhandensein von etwa 2 % überschüssigem Wasserstoff, einer ziemlich beträchtlichen aber nach obigem offenbar nicht unmöglichen Verunreinigung.

Die so gewonnenen genauen Zahlen für den Zersetzungsgrad bei gleichen molekularen Mengen von Wasserstoff und Jod gestatten, die in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellten Versuche über die Bildung des Jodwasserstoffs im Sinne des Massenwirkungsgesetzes zu berechnen. Man kann freilich die Versuche auch ohne Kenntnis dieser genauen x-Werte in dieser Richtung verwerten. Denn das Gleichgewicht

ist nach der Theorie von Guldberg und Waage im vorliegenden Falle gegeben durch

$$K = \frac{C_H \,.\, C_J}{C_{HJ}^2},$$

wo K die Gleichgewichtskonstante und C die Konzentrationen der als Indices beigefügten Substanzen bedeuten, und die Werte für K müssen bei Berechnung aus den einzelnen Versuchen gleich sein. Die folgende Tabelle enthält diese Berechnung, wobei nur die Versuche benutzt sind, bei denen keine der Bestimmungen von J, H und HJ missglückt sind.

Tabelle 13.

Schwefeldampf		Quecksilberdampf	
№	K	№	K
II 1	0·0158	II 4	0·0136
3	0·0186	6	0·0166
5	0·0217	8	0·0155
7	0·0200	10	0·0155
9	0·0240	III 7	0·0127
III 2	0·0181	9	0·0141
4	0·0193	11	0·0150
8	0·0208	13	0·0187
10	0·0214	IV 3	0·0138
IV 2	0·0214	5	0·0191
4	0·0190	7	0·0188
6	0·0204	9	0·0291
8	0·0232	11	0·0276
10	0·0264	13	0·0166
12	0·0373		
	Mittel 0·0212		Mittel 0·0176

Die Übereinstimmung der Zahlen lässt viel zu wünschen übrig. Es kann dies aber nicht befremden, wenn man bedenkt, einen wie ungeheuren Einfluss ein kleiner Versuchsfehler bei der Bestimmung einer der drei Grössen, zumal wenn der Gesamtwert derselben klein ist, auf das Resultat ausübt.

Ich habe daher in den nachstehenden Tabellen noch die nach der Theorie zu erwartenden Jodwasserstoffmengen den gefundenen gegenübergestellt, und da bei dieser Rechnung die Versuchsfehler nicht in so übermässiger Weise vergrössert werden wie oben, so ist die Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie eine erheblich bessere als dort.

Die Berechnung stützt sich auf Folgendes:

Es sei die anfängliche Menge Wasserstoff $= 1$, Jod $= a$; und aus diesen werde die Menge $2y$ Jodwasserstoff gebildet. So ist die freigebliebene Menge Wasserstoff $= 1 - y$, Jod $= a - y$ und die Formel

$$K = \frac{C_H \,.\, C_J}{C_{HJ}^2}$$

geht über in
$$K = \frac{(1-y).(a-y)}{4y^2}.$$

Nach y aufgelöst ergiebt dieselbe

$$y^2.(4K-1) + y.(a+1) - a = 0$$

und
$$2y = \frac{a + 1 - \sqrt{a^2 + 1 - a.(2 - 16K)}}{1 - 4K}.$$

Nun ist dieses $2y$ bezogen auf die Wasserstoffmenge 1; multiplizieren wir es noch mit der Anzahl angewandter ccm Wasserstoff, so erhalten wir direkt die ccm Jodwasserstoff, welche die Theorie fordert.

Die in den Tabellen stehenden Zahlen für H (angewandter Wasserstoff) und J (angewandtes Jod) sind natürlich nicht die wirklich eingeführten Mengen der Elemente, da ja ein Teil derselben durch die Absorption im Glase verloren gegangen ist. Es ist vielmehr

H angewandt als Hfrei $+ \frac{1}{2} HJ$ und

J angewandt als Jfrei $+ \frac{1}{2} HJ$

berechnet worden, und nur bei den mit * bezeichneten Versuchen, wo eins oder das andere der hierzu nötigen Data durch Missglücken der betreffenden Bestimmung verloren gegangen war, wurden sie aus anderen Grössen (eingeführtem Wasserstoff bez. Jod und Gasverlust u. dgl.) abgeleitet.

Tabelle 14.

Schwefeldampf. $x = 0{\cdot}2198$; $K = 0{\cdot}01984$.

№	H	J	$\frac{J}{H} = a$	HJ berechnet	HJ gefunden	Differenz
II 1	20·57	5·22	0·254	10·19	10.22	+ 0·03
3	20·60	14·45	0·702	25·54	25·72	+ 0·18
5	20·53	25·42	1·238	34·96	34·72	— 0.24
7	20·55	31·89	1·552	37·13	36·98	— 0·15
9	20·41	52·80	2·538	39·01	38·68	— 0·33
11	20·28*	67·24*	3·316	39·25	39·52*	+ 0·27
13	19·99	100·98*	5·048	39·22	39·62*	+ 0·40
III 2	15·75*	7·52	0·477	14·11	14·22	+ 0·11
4	15·75	11·90	0·755	20·65	20·70	+ 0·05
6	15·17*	15·31*	1·009	23·76	23·24*	— 0·52
8	15·75	23·45	1·489	28·15	28·04	— 0·11
12	14·47	38·93	2·689	27·77	27·64	— 0·13
IV 2	8·10	2·94	0·363	5·64	5·66	+ 0·02
4	7·94	5·30	0·668	9·49	9·52	+ 0·03
6	8·07	9·27	1·149	13·47	13·34	— 0·13
8	8·12	14·44	1·780	14·93	14·82	— 0·09
10	8·02	27·53	3·433	15·54	15·40	— 0·14
12	7·89	33·10	4·195	15·40	15·12	— 0·28

Tabelle 15.

Quecksilberdampf. $x = 0{\cdot}1946$; $K = 0{\cdot}01494$.

№	H	J	$\frac{J}{H} = a$	HJ berechnet	HJ gefunden	Differenz
II 4	19·60	12·98	0·662	23·74	23·92	+ 0·18
6	18·77	17·72	0·944	28·66	28·96	+ 0·30
8	19.34	28·18	1·456	35·18	35·18	± 0·00
10	19·30	40·57	2·102	36·94	36·78	— 0·16
III 3	14·56*	9·78	0·671	17·82	17·82	± 0·00
7	13·96	16·79	1·206	24·23	24·12	— 0·11
9	14·56	28·82	1·979	27·60	27·56	— 0·04
11	13·24	35·62	2·694	25·39	25·50	+ 0·11
13	12·99	39·54	3·043	25·26	25·08	— 0·18
IV 3	6·63	2·59	0·391	4·98	5·02	+ 0·04
5	6·22	5·71	0·918	9·55	9·60	+ 0·05
7	6·41	10·40	1·623	11·88	11·68	— 0·20
9	6·41	26·22	4·103	12·54	12·34	— 0·20
11	6·21	23·81	3·834	12·17	11·98	— 0·19
13	6·51	22·29	3·424	12·71	12·68	— 0·03

Die gefundenen und berechneten Zahlen für den Jodwasserstoff stimmen, wie man sieht, vortrefflich überein, das Gleichgewicht zwischen Jod, Wasserstoff und Jodwasserstoff steht also mit der Theorie in vollständigem Einklange, und die in meiner früheren Arbeit hervorgetretenen Widersprüche haben ihre befriedigende Erklärung gefunden.

Zu erwägen wäre nun noch, wie die seinerzeit angestellten Geschwindigkeitsversuche mit den jetzt gefundenen Thatsachen in Einklang zu bringen sind. Da muss ich mich zunächst eines grossen Irrtums schuldig bekennen, der mir bei der Berechnung jener Versuche untergelaufen ist. Herr Professor van't Hoff hatte selbst die Güte, mich auf denselben aufmerksam zu machen, und sage ich ihm auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank dafür.

Ich hatte festgestellt, dass meine Geschwindigkeitsversuche ziemlich gleich befriedigende Resultate gaben, ob sie als monomolekulare Reaktion

$$HJ \rightleftarrows H + J$$

oder als bimolekulare

$$2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$$

berechnet würden. Dann fand ich weiter, dass durch Druckzunahme die Geschwindigkeit im direkten Verhältnis zum Druck erhöht wird, und schloss daraus, dass die Reaktion als monomolekular anzusehen sei.

Das ist natürlich falsch, da ja die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der ersten Potenz des Druckes gerade das Charakteristikum für den bimolekularen Reaktionstypus ist.

Diese Thatsache ändert indes an den Zahlenwerten jener Zeitversuche nicht viel, die Übereinstimmung der Geschwindigkeitskonstanten ist bei Berechnung der Versuche im Sinne einer bimolekularen Reaktion kaum schlechter, als nach den Formeln, die ich damals benutzte, wie ich das ja auch schon dort — Seite 103 ff. — darlegte.

Merkwürdig ist aber, dass jene Versuche bei der Berechnung überhaupt zu konstanten Zahlen führten, obwohl in ihnen bei der Ermittlung der zersetzten Menge Jodwasserstoff x aus dem frei gewordenen Wasserstoff und der eingeführten Gasmenge, infolge der Ausserachtlassung des vom Glase absorbierten Teiles der letzteren, unzweifelhaft ein Fehler gemacht worden ist.

Um mich über die Grösse desselben zu orientieren, stellte ich einige Versuche im Quecksilberdampf und im Schwefeldampf an; dieselben ergaben nachstehende Tabellen, in welchen die mit neuen, unbenutzten Kugeln ausgeführten Versuche mit einem * bezeichnet sind:

Tabelle 16.

Schwefeldampf.

t	J	HJ	$HJ + 2J$	Eingeführter HJ	Gasverlust	$x = \frac{J}{1/_2 HJ + J}$	k
5 Min.	0·14	11·82	12·10	12·37	0·27	0·023	0·00534
5*	0·15	12·20	12·50	12·62	0·12	0·024	0·00555
15	0·44	10·28	11·16	11·62	0·46	0·079	0·00589
15*	0·46	11·44	12·36	12·49	0·13	0·074	0·00546
60*	1·12	9·52	11·76	12·05	0·29	0·190	0·00560

Tabelle 17.

Quecksilberdampf.

t	J	HJ	$HJ + 2J$	Eingeführter HJ	Gasverlust	x	k
1 Std.	0·02	11·12	11·16	11·40	0·24	0·003	0·000139
20	0·35	9·16	9·86	11·01	1·15	0·071	0·000082
24·5*	0·55	10·32	11·42	12·32	0·90	0·096	0·000097
48*	0·82	9·40	11·04	12·29	1·25	0·148	0·000075
72	0·95	8·50	10·40	11·66	1·26	0·183	0·000091

Die Tabelle 16 zeigt, dass der Fehler, der durch Vernachlässigung der Gasverluste früher gemacht wurde, in Schwefeldampf nicht sehr erheblich ist. Berechnet man aus den Versuchen dieser Tabelle die Geschwindigkeitskonstanten nach der Formel:

$$k = \frac{\log \left\{ \frac{x - \frac{1}{1-\sqrt{v/4}}}{x - \frac{1}{1+\sqrt{v/4}}} \cdot \frac{1-\sqrt{v/4}}{1+\sqrt{v/4}} \right\}}{0{\cdot}4343 . \sqrt{v'} . t}$$

(frühere Abhandlung, Seite 101), so erhält man die in der letzten Kolumne unter k verzeichneten Werte, die nicht mehr voneinander abweichen, wie die alten Zahlen, und auch in ihren absoluten Werten von den letzteren (s. unten Tabelle 18; Schwefeldampf, 1 Atm.) nicht merklich verschieden sind.

Grösser ist natürlich die Gasabsorption in Tabelle 17, im Quecksilberdampf, und so ist auch hier die durch Übersehen derselben hervorgebrachte Ungenauigkeit unzweifelhaft grösser.

Die mit Berücksichtigung der Gasverluste ermittelten Werte für k in der letzten Kolumne bewegen sich daher deutlich auf und ab, je nach der Menge verschwundenen Gases, und zwar wird die Konstante kleiner bei grösserem Gasverlust; das kann nicht wunder nehmen, denn dem grösseren Gasverlust entspricht eine grössere Druckabnahme, d. h. ein geringerer restierender Druck im Innern der Kugel, und da die Geschwindigkeit dem Druck proportional ist, so muss sie eben mit zunehmender Gasabsorption zurückgehen.

Dieser Umstand scheint mir nun der Hauptgrund zu sein, weshalb die früheren Zeitversuche, trotz ihrer unzweifelhaft unrichtigen Bestimmung der x-Werte, überhaupt zu Geschwindigkeitsberechnungen brauchbar waren. Denn durch denselben wurde bei den früheren Berechnungen ein Fehler gemacht, der den durch die falsche Bestimmung der x-Werte hervorgerufenen annähernd kompensierte. x wurde dargestellt durch $\frac{H}{^1/_2 HJ}$, nicht, wie es richtig gewesen wäre, durch $\frac{H}{^1/_2 HJ - ^1/_2 V}$, wo V der Gasverlust sei. Dadurch wird das x also um einen vom Gasverlust abhängigen Betrag zu gross, und die Geschwindigkeitskonstante wird entsprechend vergrössert. Andrerseits nimmt durch den Gasverlust der Druck und damit die Geschwindigkeit der Reaktion immer mehr ab, die beiden Fehler liegen also im entgegengesetzten Sinne und heben sich gegenseitig auf.

Diese Kompensation ist natürlich keine genaue, aber sicherlich exakter, als dass ihre Unvollständigkeit bei der Grösse der Versuchsfehler in der früheren Arbeit zu bemerken wäre. Nur an einer Stelle ist ein Einfluss der Gasverluste auf die Geschwindigkeit der Reaktion erkennbar, beim Vergleich derselben für verschiedene Drucke. Ich fand für die k — nach der Formel für bimolekulare Reaktionen berechnet — :

Tabelle 18.

	$^1/_2$ Atm.	1 Atm.	$1^1/_2$ Atm.	2 Atm.
Schwefeldampf	0·00278	0·00563	0·00867	0·01223
Quecksilberdampf	0·0000362	0·0000748	0·0001221	0·0001647

und für das Verhältnis derselben:

	$\frac{1}{2}$ Atm.	1 Atm.	$1\frac{1}{2}$ Atm.	2 Atm.
Schwefeldampf	1	: 2·023	: 3·119	: 4·399
Quecksilberdampf	1	: 2·066	: 3·370	: 4·545

Die k wachsen also schon im Schwefeldampf etwas, noch erheblicher im Quecksilberdampf schneller als die Drucke, d. h. die niederen Drucke werden stärker durch die Gasverluste beeinflusst als die höheren, und zwar stets im Quecksilberdampf noch merklicher als im Schwefeldampf, ganz wie es den in dieser Arbeit gefundenen Thatsachen entspricht.

Die Gleichgewichtsbestimmungen und die Geschwindigkeitsmessungen meiner früheren Untersuchung haben also in vorstehendem die wünschenswerten Berichtigungen und Sicherstellungen erfahren. Interessant wäre noch ein Vergleich der Gleichgewichte für die verschiedenen Temperaturen, insbesondere ein Versuch, ob das seinerzeit beobachtete Zersetzungsminimum bei 320° den neuen Arbeitsmethoden gegenüber standhält. Ich gedenke hierüber noch Versuche anzustellen, glaubte aber, da dieselben sehr lange Zeit in Anspruch nehmen, die in den vorhergehenden Seiten beschriebenen Resultate nicht bis zur Erledigung dieser Messungen zurückhalten zu sollen.

Zum Schluss möchte ich noch ein Verfahren beschreiben, das ich zur Druckmessung des reagierenden Jodwasserstoffs im Schwefeldampf anwandte. Dasselbe führte zu keinen neuen Ergebnissen, scheint mir aber als Methode mitteilenswert zu sein, da es gestattet, Drucke von Gasen, die Quecksilber angreifen, selbst unter den Bedingungen zu messen, wo die auf dem Prinzip des Aneroïdbarometers beruhenden Apparate versagen.

Ich hatte diese Druckmessungen im Anfange meiner Arbeit vorbereitet, und zwar auf eine Anregung von Herrn Professor Nernst hin, dem ich für dieselbe sehr dankbar bin, in der Hoffnung, durch Kenntnis des Druckes des reagierenden Gases etwas über die Gründe zu erfahren, welche die Zunahme der Zersetzung mit dem Drucke bewirkten. Obwohl bald durch die Versuche der Tabellen 1 und 2 diese Frage hinreichend aufgeklärt war, führte ich die Versuche doch aus, und zwar mit ganz befriedigendem Ergebnis.

Das angewendete Verfahren beruhte auf dem meines Wissens zuerst von Nernst und Tammann[1]) benutzten Prinzip, die Druckzunahme

---

[1]) Diese Zeitschr. 9, 6 (1892).

einer grösseren Gasmasse durch die Verminderung des Volums bez. der Länge eines in einer Kapillare zwischen zwei Quecksilbertröpfchen eingeschlossenen kleinen Gasquantums zu messen. Ich führte diese Messung in dem beistehend skizzierten Apparat aus. In demselben ist *a* ein 20 cm langes, 1 cm weites, mit Jodwasserstoff gefülltes Rohr, *c* die Kapillare, welche, mit Stickstoff gefüllt, die beiden Quecksilbertröpfchen *q* enthält (Figur 4). Um nun die vorzeitige Diffusion des Jodwasserstoffs in die Kapillare, die zur Reaktion mit dem Quecksilber geführt haben würde, zu vermeiden, war das Ende der Kapillare nicht offen, sondern mittels einer geschlossenen Spitze *s* in das weitere Rohr eingefügt, ein Kunststück, das von dem bewährten Glasbläser der Firma Desaga, Herrn Greiner, mit stets tadelloser Sicherheit ausgeführt wurde. Diese Spitze wurde, wenn die Reaktion eine Weile im Gang war, dadurch zerschlagen, dass der Apparat — mit dem umgebenden Dampfmantel — gehoben und plötzlich wieder gesenkt wurde. Hierdurch hob sich das kurze schwere Glasstabstückchen *g* vermöge seiner Trägheit von der Spitze und zertrümmerte sie beim Niederfallen. Der untere Quecksilbertropfen wurde in die Höhe geschleudert, der obere auch ein wenig, da ja auch über ihm noch ein kleines komprimierbares Luftquantum war. Das Verhältnis der an einer kleinen Skala — von einem zerbrochenen Thermometer — gemessenen Stickstoffvolume vor und nach der Erhitzung war das Umgekehrte der beiden Drucke des Jodwasserstoffs. Die erforderliche Konstanz der Temperatur der Kapillare wurde durch einen wasserdurchströmten Glasmantel — den ich nicht gezeichnet habe — wenigstens annähernd bewirkt. Nach der Druckmessung analysierte ich den Inhalt des Apparats, da die Kenntnis der noch unabsorbierten Gasmenge zur Berechnung des Druckes, also zur Kontrolle der Messung erforderlich war.

Fig. 4.

Was die Genauigkeit dieser Versuche anlangt, so betrugen die Abweichungen der gefundenen Druckwerte von den berechneten bis $\pm 8\%$. Die gefundenen Zahlen blieben aber stets erheblich hinter denen zurück, welche die eingeführte Jodwasserstoffmenge ohne Absorption eines Teiles derselben durch die Glaswände hätte zeigen müssen.

Ich will die Zahlen der Versuche nicht einzeln aufführen; wie

gesagt, glänzend ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung nicht. Ich glaube aber, ein grosser Teil der Unterschiede ist auf Nichtbeachtung von Korrekturgrössen, wie Temperatur beim Füllen der Stickstoffröhre, Länge der Quecksilbertropfen, die ja auch einen Druck auf das Gas ausüben, und ähnliche Grössen zurückzuführen, die bei genauer Ausarbeitung, eventuell mittels eines ganz mit Stickstoff gefüllten Parallelapparats zu eleminieren wären.

Jedenfalls glaubte ich über dieses Verfahren zur Druckmessung berichten zu dürfen, da dasselbe, wenn auch etwas umständlich und zur Zeit noch etwas ungenau, doch sicherlich den grossen Vorzug ziemlich unbeschränkter Anwendbarkeit besitzt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, November 1896.

Die Zersetzung des Jodwasserstoffgases im Licht.

Von

Max Bodenstein.

Gelegentlich meiner ersten Arbeit über Jodwasserstoff[1]) hatte ich einige Beobachtungen gemacht über das Verhalten des Gases beim Belichten. Ich habe die Versuche über diesen Gegenstand inzwischen mehrmals wieder aufgenommen und jetzt so weit zum Abschluss gebracht, dass ich im nachstehenden darüber berichten kann.

Die Lichtempfindlichkeit des Jodwasserstoffs ist schon von Lemoine[2]) festgestellt, der eine verschiedene Stärke der Wirkung verschiedener Farben beobachtete, nicht aber über den Verlauf der Reaktion der dabei eintretenden Zersetzung sich ausspricht. Was diese anlangt, so stellte ich zunächst fest, dass dieselbe bis zum völligen Aufbrauch des vorhandenen Gases fortschreiten kann. So gaben einige Versuche, die auf dem Dach des Laboratoriums im Sonnenlicht angestellt wurden, für die Menge des zersetzten Gases — die gesamte gleich 1 gesetzt:

Sommer 1892	0·99
16. V.—3. VIII 1893	1·0024
„	1·0083
„	1·0055

Dann konstatierte ich, dass die durch Belichtung hervorgerufene Zersetzung im Dunkeln nicht weiter fortschreitet — eine für den späteren Arbeitsmodus wesentliche Bedingung. Es wurden zu dem Zweck vier Kugeln gleichzeitig zwei Tage lang exponiert und davon zwei sogleich, zwei nach Verlauf von 73 Tagen analysiert. Es ergab sich eine Zersetzung von

0·1359, 0·1287 } gleich nach der Belichtung,
0·1369, 0·1302 } nach 73 Tagen

Um mich nun über das Gesetz des Reaktionsverlaufs zu orientieren, exponierte ich eine Anzahl Kugeln gleichzeitig, nahm nach 1,

---

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 56 (1894).

[2]) Ann. chim. phys. (5) **12**, 145 (1877).

2, 4 und 10 Tagen einige fort und analysierte sie. Das Wetter war dabei — 16.—26. Mai 1893 — sehr schön und klar. Die erhaltenen Zahlen sind:

Tage	x Einzelne Versuche	Mittel	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \left(\frac{1}{(1-x)}\right)$ [1]
1	0·066 0·062	0·064	0·0287
2	0·136 0·129 0·137 0·130	0·134	0·0313
4	0·264 0·251	0·258	0·0324
10	0·521 0·523	0·522	0·0330

Die in der vierten Kolumne verzeichneten Werte für k ergeben sich aus dem nach van't Hoff für die monomolekularen Reaktionen gültigen Gesetze:

$$\frac{dx}{dt} = k.c,$$

die umgewandelte Menge ist proportional der umwandelbaren. Die Integration der Gleichung giebt, wenn die anfängliche Konzentration des Gases gleich 1 gesetzt wird:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{1}{1-x},$$

und die bei Ausführung der Rechnung erhaltene, wenigstens leidliche Konstanz der Werte für k lässt vermuten, dass die Reaktion zum monomolekularen Typus gehört.

Diese Berechnung setzt indes die Konstanz der Lichtintensität für die zehn Versuchstage voraus, eine Bedingung, die bei unserem Himmel wahrscheinlich nicht erfüllt ist, oder für deren Erfüllung wir wenigstens keine Garantie haben. Dabei war ich auch für eine erneute Untersuchung des Vorgangs ausschliesslich auf das Sonnenlicht angewiesen; künstliche Lichtquellen sind viel zu schwach, wie ein Versuch mit einer Bogenlampe, selbst unter Anwendung eines Scheinwerfers, ergab.

Ich suchte nun diese Schwierigkeit dadurch zu umgehen, dass ich eine Anzahl Kugeln gleichzeitig exponierte, auf jede indes nur eine gewisse, für die einzelnen Kugeln verschiedene Menge Sonnenlicht fallen

[1] Die benutzten Logarithmen sind Briggische, nicht natürliche, da es sich ja nur um relative Zahlen handelt.

liess. Hatte ich also vorher bei — angenommen — konstanter Lichtintensität die Dauer der Belichtung variiert, so änderte ich jetzt bei konstanter Zeit die Intensität der Bestrahlung; und da nach Bunsen und Roscoes Untersuchungen [1]) der photochemische Effekt einer Belichtung proportional ist dem Produkt aus Dauer und Intensität derselben, so ist der letztere Weg natürlich zu messenden Versuchen ebenso geeignet wie der zuerst benutzte.

Um nun in dieser Weise zum Ziele zu gelangen, umgab ich jede Kugel mit einem kleinen Kasten von geschwärztem Messingblech, dessen flacher Deckel in der Längsrichtung der „Kugel" einen schmalen Spalt hatte. Gegen diesen lag der röhrenförmige Teil der „Kugel" flach an, während anderweit kein Licht eindringen konnte. Die Spalte waren 50 mm lang und in zwölf Grössen von 0·5 bis 6·0 mm Breite exakt hergestellt. Die Kästchen wurden nebeneinander auf einer Platte angeordnet und diese durch ein Uhrwerk dem scheinbaren täglichen Wege der Sonne nachgedreht, während die Neigung der Rotationsaxe von Zeit zu Zeit der jeweiligen Schiefe der Ekliptik entsprechend geändert wurde.

Zu diesen Versuchen, die im Sommer 1894 ausgeführt wurden, benutzte ich unter verschiedenem Druck gefüllte Kugeln, da ja diese Änderung der anfänglichen Konzentration der reagierenden Substanz meist mehr über das Wesen der untersuchten Reaktion erkennen lässt, als die grössere oder geringere Konstanz der bei Anwendung verschiedener Formeln sich aus den einzelnen Versuchen ergebenden Geschwindigkeitskonstanten.

Die beschriebene Versuchsanordnung involviert nun, wie ich leider erst zu spät erkannte, einen prinzipiellen Fehler: es scheidet sich das durch die Zersetzung frei werdende Jod zum Teil an den den Spalten zugekehrten Teilen der Kugeln ab und verkleinert so die Eintrittsstellen für das Licht. Dieser Fehler macht sich natürlich bei den unter höherem Druck gefüllten Kugeln mit der absolut grösseren Jodmenge mehr bemerkbar als bei denen, die weniger Gas enthalten, und so erhielt ich die folgenden Resultate (S. 26):

Aus der Tabelle ersieht man zunächst, dass die Zersetzung unabhängig vom Druck vor sich geht; denn wenigstens in den ersten Stadien der Reaktion, wo die erwähnte verdunkelnde Wirkung der abgeschiedenen Jodkrystalle noch gering ist, ist bei gleicher Spaltgrösse die zersetzte Menge sehr annähernd gleich für die verschiedenen Reihen.

---

[1]) Pogg. Ann. **117**, 536 (1862).

und die kleine Abweichung liegt in dem Sinne, wie ihn die Jodabscheidung ergiebt.

Spalt	Zersetzte Menge x			
	$^1/_2$ Atm.	1 Atm.		$1^1/_2$ Atm.
1	0·082	0·072	0·072	0·064
2	0·153	0·104	0·102	0·124
3	0·229	0·148	0·177	0·132
4	0·266	0·282	0·193	0·174
5	0·309	0·248	0·259	0·196
6	0·360	0·301	0·298	0·281
7	0·434	0·302	0·343	0·296
8	0·483	0·375	0·439	0·283
9	0·476	0·381	0·432	—
10	0·524	0·500	0·428	—
11	0·543	0·546	0·431	—
12	0·641	0·576	0·473	—

Diese Thatsache entspricht also der Forderung des Gesetzes über den Verlauf monomolekularer Reaktionen, dass die Geschwindigkeitskonstante von der Konzentration unabhängig ist.

Berechnet man aus den einzelnen Versuchen den Wert dieser Konstanten — wobei natürlich in diesem Falle für die Variable t, die Zeit, die andere, etwa i, die Intensität der Bestrahlung, einzuführen ist —, so erhält man sehr befriedigende Übereinstimmung bei der Reihe $^1/_2$ Atm., leidliche auch bei den Reihen 1 Atm., deren Mittelwerte ich benutzt habe, dagegen eine unverkennbare Abnahme der Werte für k, neben grösserem Schwanken bei der letzten Reihe, ganz entsprechend dem Umstande, dass hier die in grösserer absoluter Menge abgeschiedenen Jodkrystalle mehr Licht zurückhielten als bei den übrigen Versuchen.

Die betreffenden Zahlen giebt die nachstehende Tabelle:

Spalt	$\left(k = \frac{1}{i} \cdot \log \frac{1}{1-x}\right)$		
	$^1/_2$ Atm.	1 Atm.	$1^1/_2$ Atm.
1	0·0373	0·0325	0·0287
2	0·0360	0·0236	0·0288
3	0·0377	0·0258	0·0205
4	0·0336	0·0295	0·0208
5	0·0320	0·0254	0·0189
6	0·0323	0·0260	0·0239
7	0·0353	0·0251	0·0218
8	0·0358	0·0284	0·0181
9	0·0392	0·0256	—
10	0·0322	0·0271	—
11	0·0309	0·0266	—
12	0·0371	0·0267	—

Die Versuche machen es also im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die in Frage stehende Reaktion monomolekular ist und nach der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k.(1-x), \text{ oder hier } \frac{dx}{di} = k.(1-x)$$

verläuft.

Aber immerhin ist dies Resultat auch hier noch nicht mit absoluter Schärfe erkennbar, und ich hatte den Wunsch, die Untersuchung, natürlich in anderer Form, zu wiederholen, um zu ganz einwandfreien Resultaten zu gelangen.

Diese Versuche habe ich gegen Ende des Sommers 1896 ausgeführt — nicht gerade vom Wetter begünstigt. Bei ihnen habe ich nun sowohl die Zeit der Belichtung variiert, wie die Intensität, letztere freilich unfreiwillig, durch den Wechsel der Witterung. Den unbekannten Faktor, der hierdurch in den Versuch geriet, eliminierte ich, indem ich mit einigen Jodwasserstoffkugeln den photochemischen Effekt jeder Versuchsperiode, also das Produkt von Dauer und Intensität derselben mass. Solcher Perioden wandte ich acht an, jede zu etwa 2—5 Tagen, je nach dem Wetter. In jeder Periode wurden in den Kontrollkugeln etwa 0·1 bis 0·2 des vorhandenen Gases zersetzt, und die so gefundenen Zahlen benutzte ich als Mass für die in jeder Periode aufgestrahlte Lichtmenge.

Hierin liegt freilich eine kleine Ungenauigkeit; denn die verwendete Lichtmenge m ist ja nicht direkt proportional dem zersetzten Gasquantum, sondern aus ihm nach der Reaktionsgleichung, also hier nach dem obigen wahrscheinlich

$$\frac{dx}{dm} = k.(1-x) \quad \text{oder} \quad m = \frac{\log \frac{1}{1-x}}{k}$$

zu berechnen. Wenn aber die Reaktion so wenig fortgeschritten ist, wie etwa bis 0·1 oder 0·2, so ist die zersetzte Menge noch fast genau proportional der Lichtmenge, und zudem ist der kleine Fehler, den man so macht, bei jeder Messung annähernd derselbe und verschwindet, wo es sich doch nur um relative Zahlen handelt.

Um nun nicht wieder durch die Jodabscheidung gestört zu werden, ordnete ich nach verschiedenem Herumprobieren die Kugeln so an, dass sie mit ihrem untern Ende zu etwa einem Drittel in Blechkästen steckten, die von kaltem Wasser durchströmt waren. Das im obern Teile abgeschiedene Jod sublimierte allerdings auch so nur zum kleinen Teil in den unteren dunklen Teil der Kugel. Ich erwärmte aber abends

immer die Kugeln oben ein wenig, — nicht so stark, dass irgend eine Wirkung der Wärme auf das Gas zu befürchten gewesen wäre — und das auf diese Weise nach unten gedrängte Jod blieb dann auch dort. Es befand sich also im oberen vom Licht getroffenen Teil der Kugel nur eine ganz kleine, an jedem einzelnen Tage abgeschiedene Jodmenge, die im Verhältnis zu der grossen Oberfläche der Kugel keine merkliche Lichtmenge zurückhalten konnte.

Diese Teilung der Kugeln im belichteten und unbelichteten Teil hat nun aber wieder den Nachteil im Gefolge, dass sie in genau gleichmässiger Weise bei allen Kugeln schwer durchzuführen ist. Ferner wird die eintretende Lichtmenge auch noch beeinflusst von der Form der Kugeln — die bei den einzelnen allerdings, dank der äusserst exakten Arbeit des Glasbläsers, nur minimale Unterschiede aufwies, — und von der Farbe des Glases, das, an sich natürlich farblos, an der inneren Oberfläche vielfach einen recht beträchtlichen bläulichen Schimmer zeigte. Kurz es vereinigen sich eine ganze Menge Umstände, um die Versuche ungenau zu machen. Aber es ist, soviel ich sehen kann, keiner dabei, der als prinzipieller Fehler zu betrachten wäre. Ich habe also eine grosse Zahl von Versuchen angestellt, die unter sich leider oft recht stark abweichen, deren Mittelwerte aber ganz einwandfreie Zahlen liefern.

Zu erwähnen wäre noch, dass die beiden benutzten Blechkästen — 130 cm lang, 7·5 cm breit und 16 cm hoch — parallel, nicht hintereinander in den Wasserstrom eingeschaltet wurden, um Temperaturunterschiede zu vermeiden, und dass dieselben etwa stündlich dem Stande der Sonne nachgedreht und nachgeneigt wurden; endlich dass ich die Analysen nicht nach der früher benutzten Methode — Auswägen mit Kalilauge — sondern nach der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen, durch Titration des Jods und Jodwasserstoffs ausführte.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. In denselben steht unter

No. die Nummer der Kugel,

P die der Belichtungsperiode bez. Perioden,

ΣC die Summe der aus den Kontrollkugeln ermittelten aufgestrahlten Lichtmengen,

E der Zersetzungsgrad x der einzelnen Versuche,

M das Mittel der zusammengehörigen E,

k endlich die nach

$$k = \frac{1}{m} . \log \frac{1}{1-x}$$

mit Briggischen Logarithmen berechnete Geschwindigkeitskonstante.

Kontrollfüllung C.

Druck beim Füllen (0°) = 707·8 mm.

№	P	E	M	№	P	E	M
1	I	0·077 [1]		15	V	0·109	0·107
2		0·085		16		0·111	
3		0·104	0·099	17	VI	0·144	
4		0·032 [1]		18		0·142	0·130
5	II	0·130		19		0·108	
6		0·116	0·123	20		0·124	
7		0·123		21	VII	0·106	
8	III	0·080		22		0.098	0·099
9		0·104	0·083	23		0·091	
10		0·076		24		0·101	
11	IV	0·210		25	VIII	0·110	
12		0·201	0·191	26		0·083	0·104
13		0·161		27		0·126	
14	V	0·100					

Füllung I.

Druck beim Füllen (0°) = 729·7 mm.

№	P	ΣC	E	M	k
1	I—VIII	0·936	0·643		
2			0·662		
3			0·628	0·652	0·491
4			0·673		
5	I—VII	0·832	0·620		
6			0.609	0·610	0·492
7			0·601		
8	I—VI	0·727	0·558		
9			0·556	0·561	0·492
10			0·535		
11			0·594		
12	I—V	0·597	0·459		
13			0·485	0·470	0·476
14			0·465		
15	I—IV	0·490	0·420		
16			0·443	0·422	0·486
17			0·406		
19	VI—VIII	0·333	0·294		
20			0·278	0·284	0·436
21			0·286		
22	VII—VIII	0·203	0·184		
23			0·152	0·175	0·411
24			0·202		
25			0·160		
26	VIII	0·104	0·094		
27			0·105	0·110	0·486
28			0·113		
29			0·127		

[1] 1 + 4 entsprechen zusammen 2 oder 3.

Füllung II.

Druck beim Füllen (0°) 541·4 mm.

№	P	ΣC	E	M	k
1	I—VIII	0·936	0·681		
2			0·690	0·683	0·533
3			0·679		
4	I—VII	0·832	0·657		
5			0·705	0·666	0·574
6			0·646		
7	I—VI	0·727	0·588		
8			0·598	0·592	0·536
9			0·596		
10	I—V	0·597	0·480		
11			0.521	0·505	0·512
12			0·513		
13	I—IV	0·490	0·484		
14			0·464	0·474	0·569
15			0·475		
16	VI—VIII	0·333	0·309		
17			0·349	0·343	0·548
18			0·372		
19	VII—VIII	0·203	0·207		
20			0·205	0·214	0·515
21			0·230		
22	VIII	0·104	0·142		
23			0·134	0·131	0·587
24			0·118		

Füllung III.

Druck beim Füllen (0°) 390·2 mm.

№	P	ΣC	E	M	k
1	I—VIII	0·936	0·660		
2			0·689	0·674	0·520
3			0·672		
4	I—VII	0·832	0·603		
5			0·612	0·609	0·490
6			0·611		
7	I—VI	0·727	0·565		
8			0·605	0·582	0·521
9			0·576		
10	I—V	0·597	0·501		
11			0·478	0·502	0·507
12			0·526		
13	V—VIII	0·440	0·378		
14			0·355	0·371	0·457
15			0·381		
16	VI—VIII	0·333	0·342		
17			0·397	0·351	0·564
18			0·315		
19	VII—VIII	0·203	0·182		
20			0·196	0·188	0·445
21			0·186		
22	VIII	0·104	0·119		
23			0·111	0·112	0·496
24			0·106		

Da, wie die Tabellen zeigen, die Geschwindigkeit der Reaktion bei den drei Versuchsreihen die gleiche ist, so ist es unzweifelhaft statthaft, alle zusammengehörigen Versuche zu Mittelwerten zu kombinieren und aus diesen letzteren die Konstanten zu berechnen. Das ist in der nachstehenden Tabelle geschehen, wobei die Ergebnisse der Versuche III, 13, 14, 15, die mit einer $\Sigma C = 0{\cdot}440$ nicht wie die entsprechenden anderen 0·490 belichtet worden sind, im Verhältnis $\frac{490}{440}$ vergrössert wurden. Die Tabelle zeigt so noch weit bessere Konstanz der k-Werte, zumal bei den Versuchen mit stärkerer Belichtung, wo die ΣC ebenfalls aus vielen Komponenten zusammengesetzt sind und so die Ungenauigkeit der einzelnen Versuche auch hier vollständiger eliminiert worden ist.

P	ΣC	x	k
I—VIII	0·936	0·668	0·510
I—VII	0·832	0·629	0·518
I—VI	0·727	0·577	0·514
I—V	0·597	0·492	0·493
I—IV	0·490	0·435	0·506
VI—VIII	0·333	0·338	0·538
VII—VIII	0·203	0·190	0·451
VIII	0·104	0·117	0·519

Es ist also die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei den drei verschiedenen Füllungen sehr angenähert gleich, d. h. vom Druck, von der Konzentration unabhängig; andrerseits sind die nach der angewandten Formel berechneten Werte für k konstant, so weit dies die Ungenauigkeit der einzelnen Versuche zulässt. Die Reaktion ist daher ganz unzweifelhaft monomolekular und für die chemische Kinetik zu schreiben:

$$HJ = H + J.$$

Die im vorstehenden untersuchte Reaktion ist, wie ich glaube, die denkbar einfachste Lichtreaktion, jedenfalls die einfachste, die bisher untersucht wurde. Freilich verläuft die klassische Lichtreaktion, Bunsen und Roscoes Chlorknallgasverbindung, nach Überwindung ihrer Anfangsstadien noch einfacher, die umgesetzte Gasmenge ist direkt proportional der Zeit. Aber dies tritt natürlich nur unter ganz besonderen Bedingungen ein, — wenn das Reaktionsprodukt, die Salzsäure, immer sofort nach ihrer Entstehung aus dem Gemisch entfernt wird — und dann bietet doch auch gerade das Anfangsstadium mit den merkwürdigen Induktionserscheinungen, und ebenso die Wirkung von „Kontaktsubstanzen", die das Gas verunreinigen, noch Unaufgeklärtes genug.

Ausser der grossen Einfachheit besitzt aber die Jodwasserstoffzersetzung noch eine schätzenswerte Eigenschaft, die sie freilich mit vielleicht allen Lichtreaktionen teilt, dass sie auch ohne Licht, wenn auch äusserst langsam, vor sich geht. Dabei fällt nun auf, dass der Reaktionsverlauf anders ist bei der Lichtzersetzung als im Dunkeln, in der Wärme. Nicht dass die Reaktion im Licht eine „vollständige" ist, während sie in der Wärme zu einem Gleichgewicht führt, nicht dieser Umstand ist dabei merkwürdig: der ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass die Vereinigung von Jod und Wasserstoff, die durch Licht nicht beschleunigt wird, bei gewöhnlicher Temperatur eine von 0 praktisch nicht verschiedene Geschwindigkeit besitzt, abgesehen davon, dass die letztere, selbst wenn sie merklich wäre, infolge des äusserst geringen Partialdrucks des fast vollständig in fester Form abgeschiedenen Jods nur eine minimale Wirkung ausüben könnte. Vielmehr scheint mir die Thatsache interessant zu sein, dass die Zersetzung des Jodwasserstoffs im Licht monomolekular verläuft, während sie in der Hitze, wie ich in der vorhergehenden Abhandlung zeigte, unzweifelhaft bimolekular ist. Ist nun, wie man doch sicher annehmen muss, der Unterschied zwischen 20° und 310° nur ein gradueller, so ist kein Grund einzusehen, warum die Reaktion, die zwischen 520° und 310° bimolekular verläuft, nicht auch bei 20° unter Ausschluss des Lichts, wenn auch nur äusserst langsam, bimolekular vor sich gehen sollte.

Aus dieser Thatsache lässt sich ein direkter Beweis ableiten für die auch an sich höchst plausible Ansicht, dass die Wirkung des Lichts nicht darin besteht, dass es den reaktionsfähigen Körper in einen Zustand versetzt, in welchem er eine Reaktion in derselben Weise wie ohne Licht, nur erheblich beschleunigt, durchmachen kann — das wäre eine vollkommene Analogie mit einer Temperatursteigerung und müsste zu demselben Resultat führen wie eine solche —, sondern dass die Lichtwirkung dadurch zu stande kommt, dass jede einzelne Lichtwelle, oder sicherlich richtiger jede genügend starke Summe von Lichtwellen — von geeigneter Wellenlänge natürlich — jedes Jodwasserstoffmolekül, das sie trifft, zersetzt. Ob diese Thätigkeit der strahlenden Energie nun darin besteht, dass sie die Jodwasserstoffmoleküle in Schwingungen versetzt, die den Zerfall hervorbringen, ob sie die Übertragung elektrischer Ladungen erleichtert, oder wie wir uns ihre Wirkung sonst vorstellen wollen, ist dabei gleichgültig. Die Annahme, dass das Licht die einzelnen Jodwasserstoffmolekeln zersetzt, führt zu demselben Gesetz für den Reaktionsvorgang, das die obigen Versuche ergeben haben. Denn es muss die Wirkung des Lichts, gemessen durch zersetzte Menge x des Jod-

wasserstoffs, in diesem Falle proportional sein der Lichtmenge $m = it$ und der Anzahl getroffener Jodwasserstoffmoleküle. Ist nun die letztere proportional der Konzentration des Jodwasserstoffs, so wäre in der That übereinstimmend mit den Versuchen

$$dx = k.c.dm = k.(1 - x).d(it).$$

Diese Bedingung, dass die Anzahl getroffener Jodwasserstoffmoleküle der Konzentration proportional sei, hat nun zur Voraussetzung, dass das Licht ungeschwächt, ohne merkliche „Extinktion", die Jodwasserstoffkugeln durchdringen kann. Denn nehmen wir an, dass das Licht schon beim Durchgang durch eine äusserst dünne Schicht des Gases seine chemische Wirksamkeit vollständig verloren hätte, so hätte es als chemisch wirksame Energie nur eine Quantität Jodwasserstoffmolekeln getroffen, die sich zur Gesamtmenge verhalten wie — wenn wir etwa einen Würfel von der Seitenlänge s betrachten — wie $s^2 : s^3$, allgemein wie der belichtete Querschnitt zum durchstrahlten Gesamtvolum. Durchdringt es hingegen die gesamte vorhandene Gasmenge ohne irgend erhebliche Schwächung, so ist die getroffene Molekülmenge in der That proportional der Gesamtmenge, also bei gleichem Volum der Konzentration. Diese letztere Bedingung ist aber sicherlich so gut wie vollständig erfüllt. Bunsen und Roscoe wiesen nach, dass ihr Gaslicht beim Durchgang durch eine Schicht Chlorknallgas von 26 cm Dicke eine Schwächung auf $^1/_{10}$ seiner ursprünglichen Intensität erfuhr. Von dieser sind aber $^2/_3$ etwa optische, zur Erwärmung des Gases verbrauchte „Extinktion", die hier, wo das Licht farblosen Jodwasserstoff durchdringt, sicherlich so gut wie vollständig fortfällt. Zudem ist bei der Form meiner Kugeln die durchstrahlte Schicht in maximo nur 1·8 cm, also von einer irgend erheblichen Schwächung des Lichts beim Durchgang durch den Jodwasserstoff kann hier nicht die Rede sein.

Es folgt also aus dem beobachteten Verlauf der Reaktion mit Notwendigkeit, dass die Wirkung des Lichts derart ist, dass nicht die gesamte belichtete Gasmasse in einen reaktionsfähigeren Zustand versetzt wird, sondern dass jedes von geeigneten Lichtstrahlen mit der nötigen Intensität getroffene Jodwasserstoffteilchen in seine Elemente zerlegt wird.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, November 1896.

Die Sauerstoffaktivierung bei der langsamen Oxydation von Triäthylphosphin und Benzaldehyd.

Von

W. P. Jorissen.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Einleitung und Zweck der Untersuchung.

Bei der langsamen Oxydation von vielen, meist organischen, Substanzen beobachtete Schönbein[1]) eine „Erregung" des Sauerstoffs, welche zur Folge hatte, dass Ozon gebildet wurde oder oxydationsfähige Körper, welche bei dem Oxydationsprozess zugegen waren, oxydiert wurden. Auch Kuhlmann[2]), Phipson[3]), Berthelot[4]), Kingzett[5]), Fudakowsky[6]), Palmieri, Mantegazza, Bellucci[7]) u. a. untersuchten die Sauerstofferregung bei der langsamen Oxydation von mehreren Körpern.

Die Menge des von einer bestimmten Quantität Phosphor erregten Sauerstoffs hat zuerst Schönbein[8]) zu bestimmen versucht; vor kurzem haben sodann Versuche von van't Hoff[9]) ergeben, dass ein Atom

---

[1]) Siehe das Litteraturverzeichnis in E. Hagenbachs: Christian Friedrich Schönbein. Basel 1868.

[2]) Compt. rend. **41**, 470. 538 (1855).

[3]) Compt. rend. **43**, 864 (1856).

[4]) Bull. soc. chim. nouv. sér. **7**, 109 (1867).

[5]) Journ. chem. soc. **27**, 511 (1874). [6]) Berl. Ber. **6**, 106 (1873).

[7]) Siehe für die Arbeiten der drei letztgenannten Forscher Belluccis Schrift: Sulla virtù ozonogenica degli olii essenziali. Perugia 1879.

[8]) Journ. f. prakt. Chemie **53**, 503 (1851). In einem van't Hoff nicht bekannten Versuch fand Schönbein (Journ. für prakt. Chemie **55**, 11), als er den Gehalt der gebrauchten Indigolösung nicht nur mittels Chlorkalk, sondern auch mittels Kaliumchlorat und Salzsäure bestimmte, dass ein Atom Phosphor 0·8 Atom Sauerstoff erregte. Unter der Voraussetzung, dass Schönbein auch bei den von van't Hoff citierten Versuch denselben Chlorkalk gebraucht hat, ergiebt sich da, dass ein Atom Phosphor 0·6 Atom Sauerstoff aktiviert hat.

[9]) Diese Zeitschr. **16**, 413 (1895).

Phosphor etwa ein halbes Atom Sauerstoff aktiviert. Ein einfaches Verhältnis zwischen den zur Oxydation verbrauchten und den aktivierten Mengen lässt sich hier nicht ermitteln, weil der Phosphor mehrere Oxydationsprodukte bildet und vielleicht nur bei der Bildung des primären, bis jetzt unbekannten, Oxydationsproduktes Sauerstoff aktiviert wird.

Anknüpfend an van't Hoffs Versuche mit Phosphor habe ich nun u. a. Triäthylphosphin und Benzaldehyd untersucht in der Absicht, obengenanntes Verhältnis aufzusuchen.

I. Die langsame Oxydation des Triäthylphosphins.

Cahours und Hofmann[1]) fanden schon, dass das Triäthylphosphin sich leicht oxydierte und ein mit der Substanz getränkter Papierstreifen, in Sauerstoff gesteckt, eine Explosion bewirkte[2]). Aus dem bei der langsamen Oxydation in Luft entstandenen Produkte wurde mittels Fraktionieren u. s. w. Triäthylphosphinoxyd $(C_2H_5)_3PO$ abgeschieden[3]).

a. Bestimmung der bei langsamer Oxydation in Luft aufgenommenen Quantität Sauerstoff.

Zu diesem Zwecke wurde die Flüssigkeit[4]) durch Aufsaugen übergebracht in leicht zerbrechlichen, gewogenen Glaskügelchen (Fig. 1); die Kapillaren *a* und *b* wurden sodann zugeschmolzen, gereinigt und samt den Kügelchen wieder gewogen.

Versuch 1. Ein Kügelchen mit 0·1765 g Triäthylphosphin wurde in einen mit Luft gefüllten Kolben gebracht und sodann der Hals zu einer Kapillare ausgezogen. Nachdem der Kolben einige Zeit in einem Zimmer von konstanter Temperatur gestanden hatte, wurde die Kapillare mit einer kleinen Flamme zugeschmolzen, ohne den Kolben zu erwärmen. Das Gewicht des Kolbens wurde bestimmt, die Temperatur und der Barometerstand wurden notiert. Nachdem das Kügelchen durch Schütteln zertrümmert und der Kolben einige Zeit bei 30° erwärmt war, wurde nach Abkühlung zu der gewöhnlichen Temperatur die Kapillare unter Wasser geöffnet. Bei gleichem Niveaustand wurde sie mit dem Finger

[1]) Lieb. Ann. **104,** 11 (1857).

[2]) Triäthylphosphin entzündet nicht nur in reinem, sondern auch in mit 35% Stickstoff gemischtem Sauerstoff. Einmal entzündete eine kleine Quantität, welche schnell über die Wand eines mit Luft gefüllten Kölbchens ausgebreitet wurde.

[3]) Hofmann, Lieb. Ann. Suppl.-Bd. **1,** 11.

[4]) Bezogen von Kahlbaum und von Schuchardt (bereitet aus Phosphortrichlorid und Zinkäthyl).

geschlossen und der Kolben erst mit dem eingedrungenen Wasser und sodann ganz gefüllt gewogen[1]).

	Gewicht[2])	Temp.[3])	Barom.-Stand
Nach dem Zuschmelzen	77·48 g	15·5°	769 mm
Mit dem eingedrungenen Wasser	97·14	12·9	„
Ganz gefüllt	109·35		

Eine einfache Rechnung ergiebt, dass 33·0 mg Sauerstoff vom Triäthylphosphin absorbiert sind. Berechnet für Oxydbildung 23·8 mg.

Versuch 2. 0·1540 g Triäthylphosphin. Erst nachdem die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur stattgefunden hatte, wurde bei 30° erwärmt.

Nach dem Zuschmelzen	29·62 g	18·0°	772 mm
Mit dem eingedrungenen Wasser	50·35	15·3	767
Ganz gefüllt	181·43		

Absorbiert 28·7 mg, berechnet 20·9 mg Sauerstoff.

Versuch 3. 0·1570 g Triäthylphosphin. Die Oxydation fand nur bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Nach dem Zuschmelzen	33·83 g	20·5°	772·5 mm
Mit dem eingedrungenen Wasser	55·27	11·4	750
Ganz gefüllt	224·29		

Absorbiert 28·5 mg, berechnet 21·3 mg Sauerstoff.

Versuch 4. 0·3568 g Triäthylphosphin. Die Kapillare des Kolbens wurde rechtwinklig gebogen. Beim Öffnen unter Wasser befand sich der Kolben in der in Fig. 2 abgebildeten Lage. Das eingedrungene Wasser konnte also nicht mehr zurückfliessen.

Nach dem Zuschmelzen	58·37 g	14·0°	756·5 mm
Mit dem eingedrungenen Wasser	113·65	15·1	757·5
Ganz gefüllt	360·2		

Absorbiert 77·9 mg, berechnet 48·4 mg Sauerstoff.

Versuche 5—8. Bei diesen Versuchen wurde die absorbierte Menge Sauerstoff berechnet aus der Druckabnahme, welche erfolgt bei Oxydation in einem abgeschlossenen Raume. Der gebrauchte Apparat (Fig. 3) bestand aus einem Glasgefäss *c* (98·1 ccm), verbunden mit einer aufwärts und dann abwärts gebogenen Kapillare, welche verschmolzen war an einem mit Quecksilber gefüllten Manometer. Mittels des Gefässes *a* konnte das Quecksilber immer an dieselbe Stelle *b* in der Kapillare gebracht werden, was beim Ablesen des Druckes immer geschah. Das

[1]) Vergl. van't Hoff: Diese Zeitschr. **16**, 413.
[2]) Alle Gewichte sind reduziert auf den leeren Raum.
[3]) Das Thermometer war kontrolliert.

Triäthylphosphin wurde mittels einer kleinen Pipette (Fig. 4) durch den Hahn in den Apparat gebracht; sodann wurde der Hahn sofort geschlossen.

	Menge Substanz	Druckabnahme	Temp.	Absorbiert	Ber. f. Oxyd
Versuch 5	0·117 g	112 mm	13 °	19·7 mg	15·8 mg
„ 6	0·153	150	16·5	26·1	20·7
„ 7	0·147	145	16·3	25·3	19·9
„ 8	0·136	135	0[1])	24·9[2])	18·4

Bei der Berechnung der absorbierten Mengen sind die Dampfspannungen des Triäthylphosphins und dessen Oxydationsprodukt vernachlässigt.

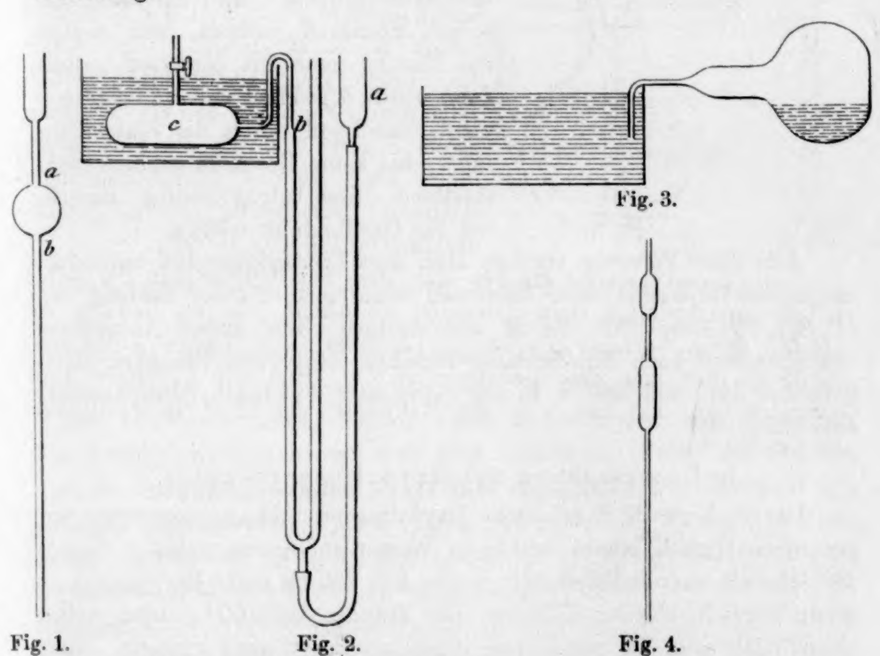


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Versuch 9. Dieser Versuch hatte zum Zweck die Untersuchung des Oxydationsproduktes. 2·6988 g Triäthylphosphin eingeschlossen in zwei[3]) miteinander verbundenen Kügelchen (Fig. 5) wurde in eine ge-

[1]) Krystalle von Triäthylphosphinoxyd wurden beobachtet. Sie lösten sich bei gewöhnlicher Temperatur in den übrigen Teil des Oxydationsproduktes.

[2]) In meiner Mitteilung in den Berl. Ber. 29, 1707 steht irrtümlich 17·43 mg (dies ist die absorbierte Menge in ccm ausgedrückt).

[3]) Ein Kügelchen der gewünschten Grösse konnte nicht den Hals des Kölbchens passieren.

wogene Norbladsche Gaswaschflasche gebracht (Fig. 6). Durch Umdrehen des Stöpsels kann die Verbindung mit der umgebenden Luft aufgehoben werden. Röhrchen *a* wurde verbunden mit einem Sauerstoffbehälter, *b* wurde geschlossen mittels eines Kautschukröhrchens mit Klemmschraube. Durch Einsetzen des Stöpsels wurden die Kügelchen mit Triäthylphosphin zertrümmert und konnte die Oxydation anfangen. Durch *a* trat die nötige Menge von mit Schwefelsäure getrocknetem Sauerstoff ein. Weil der Sauerstoff jedoch Stickstoff enthielt, war endlich die Flasche ganz mit Stickstoff gefüllt. Jetzt wurde *b* geöffnet und ein langsamer Strom Sauerstoff durch die Flasche geführt, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfand. Diese betrug 0·566 g. Berechnet für Oxydbildung 0·366 g.

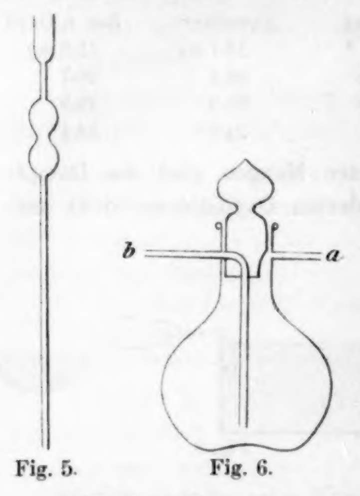


Fig. 5. Fig. 6.

Alle diese Versuche ergeben also, dass Triäthylphosphin bei seiner langsamen Oxydation mehr Sauerstoff absorbiert, als der Bildung von $(C_2H_5)_3PO$ entspricht. Es ist nun denkbar, dass ausser Anlagerung von Sauerstoff auch Einschiebung zwischen Äthyl und Phosphor stattgefunden hat, und also z. B. der Äthylester der Diäthylphosphinsäure entstanden ist.

b. Untersuchung des Oxydationsproduktes.

Das in Versuch 9 erhaltene Oxydationsprodukt, welches einen angenehmen Geruch besass, wurde in Wasser zu 50 ccm gelöst. 25 ccm der schwach sauren Flüssigkeit wurde mit 25 ccm einer Barytlösung in einem zugeschmolzenen Kölbchen vier Stunden bei 100° erhitzt neben einem Kölbchen, das nur 25 ccm derselben Barytlösung enthielt. Nach Abkühlung wurden beide mit Salzsäurelösung (0·0920 norm.) titriert. Nötig waren resp. 2·75 und 50·88 ccm, so dass 2.48·13.0·092 = 8·856 ccm norm. Barytlösung zur Verseifung des Esters gebraucht war. Hieraus berechnet sich eine Menge $\frac{C_2H_5O}{(C_2H_5)_2}PO$ gleich $8{\cdot}856 \cdot \frac{150}{1000} = 1{\cdot}328$ g. Das Oxydationsprodukt hatte ein Gewicht von 2·699 + 0·556 = 3·255 g und enthielt also 1·927 g $(C_2H_5)_3PO$. Hieraus berechnet sich eine totale Sauerstoffaufnahme von $1{\cdot}328 \cdot \frac{32}{150} + 1{\cdot}927 \cdot \frac{16}{134} = 0{\cdot}513$ g. Gefunden wurde 0·556 g. Die Differenz rührt vielleicht von aufgenom-

menem Wasserdampf her. Triäthylphosphinoxyd ist ja sehr hygroskopisch.

c. Oxydation in Luft von kleiner Spannung.

Wo H. J. van de Stadt[1]) gefunden hatte, dass die Oxydation von PH_3 in mehreren Phasen verläuft und erst bei grosser Verdünnung des Sauerstoffs die Oxydation eine einfache ist, schien es wünschenswert zu untersuchen, wie sich Triäthylphosphin in Luft von geringer Spannung verhält. Ich verfuhr dazu folgendermassen.

Ein Glasgefäss (Fig. 7), an welchem die Hähne *B*, *C* und *D* geschmolzen waren, war vermittelst eines Schliffstückes *E* mit einer

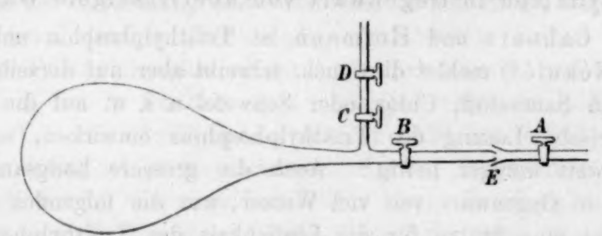


Fig. 7.

Geisslerschen Luftpumpe verbunden. *C* wurde nun geschlossen, zwischen *C* und *D* 0·1278 g Triäthylphosphin mittels einer Pipette (Fig. 4) eingebracht und sodann *D* geschlossen. Nachdem *A* und *B* geöffnet waren, wurde die Spannung der Luft im Glasgefäss bis 119·9 mm (Temp. 15·0°) verringert. Sodann wurde *D* geschlossen und *C* geöffnet. Das Triäthylphosphin konnte sich jetzt oxydieren. Nach drei Stunden war die Spannung, nachdem *B* geöffnet war, 112·8 mm (Temp. 15·0°), nach gut fünf Stunden 112·1 mm (Temp. 15·2°), nach 22 Stunden 111·9 mm (Temp. 15.8°). Zur Berechnung der absorbierten Menge Sauerstoff muss man ausser dem Inhalte des Gefässes (1272 ccm) auch den des mit dem Manometer in Verbindung stehenden Teiles der Luftpumpe kennen. Dieser Inhalt wurde folgendermassen bestimmt. *C* wurde geschlossen, *A* und *B* wurden geöffnet, und sodann wurde der Apparat leergepumpt bis auf 1 mm. Hierauf wurden *A* und *B* geschlossen, der Apparat wurde von der Pumpe losgemacht und mittels *A* ein wenig Luft in die Pumpe zugelassen. Nachdem der Apparat wieder mit der Pumpe verbunden und *A* geöffnet war, wurde die Spannung in der Pumpe abgelesen. Sie war 108·3 mm. Nachdem auch *B* geöffnet war, betrug sie 20·7 mm. Nennen wir den gesuchten Inhalt x, so haben wir:

$$1272.1{\cdot}0 + x.108{\cdot}3 = (1272 + x)\,20{\cdot}7 \quad \text{also} \quad x = 286{\cdot}05 \text{ ccm}.$$

[1]) Diese Zeitschr. 12, 323.

In einem zweiten Versuch waren die Spannungen resp. 1·0; 103·8 und 19·9 mm, also: $1272 . 1{\cdot}0 + x . 103{\cdot}8 = (1272 + x)\, 19{\cdot}9$ und $x = 286{\cdot}54$ ccm. Der totale Inhalt von Apparat und genanntem Teile der Luftpumpe ist also gut 1558 ccm. Im Anfange waren anwesend 1558 ccm Luft von 15° und 119·9 mm, am Ende 1558 ccm von 15·8° und 111·9 mm, also 233·1 und 216·8 ccm von 0° und 760 mm. Absorbiert waren also 23·3 mgr Sauerstoff. Berechnet für Oxyd 17·3 mgr.

Verringerung der Sauerstoffspannung macht also den Oxydationsvorgang nicht einfacher.

d. Oxydation in Gegenwart von überflüssigem Wasser.

Nach Cahours und Hofmann ist Triäthylphosphin unlöslich in Wasser. Kékulé[1]) meldet dies auch, schreibt aber auf derselben Seite: „Lässt man Sauerstoff, Chlor oder Schwefel u. s. w. auf die wässrige oder ätherische Lösung des Triäthylphosphins einwirken, so ist die Reaktion weit weniger heftig.“ Auch die grössere Langsamkeit der Oxydation in Gegenwart von viel Wasser, wie die folgenden Versuche ergeben, ist eine Stütze für die Löslichkeit des Triäthylphosphins in Wasser. Ohne Wasser war 0·147 gr bei 16° ja in $1^1/_2$ Stunde ganz oxydiert.

Versuch 1. In ein Kölbchen wurden 100 ccm Wasser und ein Kügelchen mit 0·3026 gr Triäthylphosphin gebracht. Die weitere Versuchsanordnung war die von Versuch 4 (Fig. 2) Seite 36.

Zeit in Tagen	Gewicht	Temp.	Barometerstand
0	195·92 g	21·0°	760·5 mm
7	236·70	16·0	761·5
14	238·70	19·0	773·5
21	—[2])	20·5	759·5

Ganz gefüllt mit Wasser 672·6 g.
Absorbiert in 7 Tagen 38·5; in 14 Tagen 40·0 mg Sauerstoff.
Berechnet für Oxyd 41·0 mg.

Versuch 2. 0·1010 g Triäthylphosphin, 50 ccm Wasser.

Zeit in Tagen	Gewicht	Temp.	Barometerstand
0	84·70 g	19·1°	768·0 mm
3	90·81	18·9	769·0
10	91·20	18·4	761·5
18	—[3])	20·0	761·1
75	94·73	17·7	764·5
83	96·78	17·1	777

[1]) Lehrbuch der organ. Chemie (1867), 469.
[2]) Beim Öffnen unter Wasser tritt Luft aus.
[3]) Zwei sehr kleine Luftblasen sind entwichen.

Ganz gefüllt mit Wasser 253·88.
Absorbiert in 10 Tagen 7·7 mg, in 18 Tagen 11·4 mg, in 83 Tagen 13·0 mg.
Berechnet für Oxyd 13·7 mg.

Das Ergebnis dieser zwei Versuche ist, dass in Gegenwart von überschüssigem Wasser Triäthylphosphin nur zu Oxyd oxydiert wird.

II. Die Sauerstoffaktivierung mittels Triäthylphosphin.

Schon Hofmann[1]) teilt vom Monoäthylphosphin mit: „Die Dämpfe bleichen den Kork wie Chlor." Kékulé[2]) schreibt: „Das Triäthylphosphin oxydiert sich leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, unter starker Erwärmung und reichlicher Ozonbildung", während van't Hoff[3]) fand, dass es „stark Indigo entfärbt"[4]). Selber beobachtete ich, dass Triäthylphosphin in der Luft Kork bleicht und aus Kaliumjodidlösung Jod in Freiheit setzt. Das Jod verbindet sich mit einem anderen Teil des Triäthylphosphins zu farblosem $(C_2H_5)_3PJ_2$. Das gebildete KOH ist leicht nachzuweisen. Zur Bestimmung der Menge Sauerstoff, welche von einer bestimmten Menge Triäthylphosphin erregt wird, wurden der Hauptsache nach beiden Methoden, von van't Hoff bei seiner Untersuchung über die Sauerstofferregung durch Phosphor gebraucht, gefolgt.

Erste Methode. Bestimmt wurde, wie viel Kubikcentimeter einer Lösung von indigosulfosaurem Natron des Handels von einer kleinen, in einer Kapillare abgewogenen, Menge Triäthylphosphin bei Anwesenheit von Luft entfärbt wurden. Die Indigolösung war titriert mit Kaliumpermanganatlösung[5]) (ungefähr 0·01-norm.), und sie war so verdünnt, dass weitere Verdünnung nur geringen Einfluss auf die Titration ausübte[6]). Auch Temperaturerhöhung änderte das Resultat wenig[7]). Wird aber die Indigolösung vom Sauerstoff des Permanganats ebenso stark oxydiert wie vom durch Triäthylphosphin erregten Sauerstoff? Bei den vier folgenden Versuchen ist diese Voraussetzung gemacht. Das Ergebnis wurde bestätigt vom Resultate der nach der zweiten Methode ausgeführten Versuche. Die Frage kann also bejahend beantwortet werden.

---

[1]) Berl. Ber. 4, 433 (1871). [2]) Lehrbuch der organ. Chemie (1867), 469.
[3]) Diese Zeitschr. 16, 416.
[4]) Vergl. Triäthylstibin: Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie 56, 354 (1852); 74, 334 (1858).
[5]) Mohr, Journ. f. prakt. Chemie 62, 208 (1854).
[6]) Vergl. Skalweit, Repertorium der analyt. Chemie 4, 247 (1884).
[7]) Der Versuch wurde fast fortwährend im Dunkeln ausgeführt, um Indigo-Oxydation durch Licht vorzubeugen. Diese ist aber sehr gering; vergleiche Schönbein, Lieb. Ann. 102, 136; Eder, Monatshefte 6, 500.

Versuch 1.

	A	B	C	D
Triäthylphosphin:	0·0194 g	0·0173 g	0·0199 g	0·0172 g
Zeit in Tagen	ccm Indigolösung zugefügt (1 Liter = 0·068 g *O*)			
0	20	20	20	20
4	10	10	10	10
6			5	
7	2	2		2
10	2	2	2	2
12			1	
13	1			
14		1	1	1
16	1			
	36	35	39	35

Sodann wurden die Flaschen bei 30° erwärmt. Jetzt wurden in 26 Tagen noch 7, 8, 8 und 8 ccm entfärbt mit konstanter Geschwindigkeit, welche hinweist auf eine zweite Ursache für Indigo-Oxydation. Im ganzen hat 0·0738 g Triäthylphosphin bei gewöhnlicher Temperatur in 18 Tagen entfärbt 145 ccm und bei 30° in 26 Tagen noch 31 ccm, welche zur Oxydation 0·0099 g und 0·0022 g Sauerstoff brauchten.

Versuch 2.

	A	B	C	D
Triäthylphosphin:	0·0200 g	0·0199 g	0·0168 g	0·0178 g
Zeit in Tagen	ccm Indigolösung zugefügt (1 Liter = 0·0830 g *O*)			
0	35	35	35	35
22	2	2	2	2
22—51	10	10	8	8

Während der ersten 13 Tage war die Versuchstemperatur die gewöhnliche, sodann 30°. Eine fünfte Flasche mit 35 ccm Indigolösung aber ohne Triäthylphosphin war neben den anderen Flaschen auf gleiche Weise behandelt. Am 104ten Tage titriert, brauchte 1 ccm zur Oxydation nur 0·021 mg Sauerstoff, während im Anfange dazu 0·083 mg nötig war. Auch ohne Anwesenheit von aktiviertem Sauerstoff hat hier Indigo-Oxydation stattgefunden. Herr Prof. J. Förster hatte die Güte, mir mitzuteilen, dass seiner Erfahrung gemäss Bakterien die Ursache von dergleichen Entfärbungen sind. Ich untersuchte nicht, ob Bakterien anwesend waren, beobachtete aber schwebende Flocken, welche unter dem Mikroskope Pilze zeigten. Die Beobachtung steht im Einklang mit einer von Berthelot[1]), der fand, dass eine verdünnte Indigolösung, während zweier Monate Luft und Licht ausgesetzt, nicht entfärbte.

[1]) Ann. chim. phys. (3) **58**, 429. 430 (1860).

Dann erschienen aber Pilze, und war die Lösung in wenigen Tagen entfärbt. Unter der Voraussetzung, dass die Entwicklung der Bakterien und die von ihnen verursachte Indigo-Oxydation vor der Erwärmung auf 30° zu vernachlässigen ist in Bezug auf die darauf folgende, ist das Resultat der Versuche 1 und 2 zu korrigieren, und bekommen wir ein Ergebnis, das von den Versuchen 3 und 4 und von den nach der zweiten Methode angestellten Versuchen bestätigt wird. Die in Versuch 1 bei 30° beobachtete Oxydation von konstanter Geschwindigkeit ist somit von den Bakterien veranlasst, während der aktivierte Sauerstoff die Ursache der bei gewöhnlicher Temperatur stattgefundenen ist. Thatsächlich war letztgenannte Oxydation schon nach zwei Wochen beendigt, Rücksicht nehmend auf die langsame Entfärbung während der letzten Tage. Versuch 2 ist folgendermassen zu korrigieren. Man darf annehmen, dass die Oxydation mittels des aktiven Sauerstoffs schon innerhalb zwei Wochen beendigt war. Während neun Tagen war auch bei 30° erhitzt und hat also auch Oxydation durch Bakterien stattgefunden. Der Betrag lässt sich berechnen aus der Oxydation in der Kontrollflasche. Die Titration ergab, dass dort nach Erhitzung auf 30° in 91 Tagen entfärbt wurden 26·2 ccm, also, weil die Geschwindigkeit der Oxydation durch die Bakterien ungefähr konstant ist, während 9 Tagen in den vier Flaschen $26{\cdot}2 \cdot \frac{9}{91} \cdot 4 = 10{\cdot}4$ ccm [1]. In den vier Flaschen ist also vom aktiven Sauerstoff entfärbt 140 — 10·4 = 129·6 ccm, wozu 10·8 mg Sauerstoff nötig ist. Das Ergebnis von Versuch 1 ist also, dass 0·0738 g Triäthylphosphin, während es 0·01 g Sauerstoff absorbierte (überschüssiges Wasser ist anwesend), 0·0099 g aktivierte, und das von Versuch 2, dass 0·0745 g Triäthylphosphin, während es 0·0101 g Sauerstoff absorbierte, 0·0108 g aktivierte.

In folgenden zwei Versuchen wurde die Entwicklung der Bakterien gehemmt durch Zusatz von Schwefelsäure. Nach Herrn Prof. Förster genügt 0·1 %, besser 0·5 %.

Versuch 3. 0·0190 g Triäthylphosphin entfärbte in 95 Tagen 25 ccm Indigolösung, sodann in 50 Tagen nicht ganz 5 ccm. Ein Liter, welcher 20 ccm Schwefelsäure enthielt, braucht zur Oxydation 0·0895 g Sauerstoff. Das Triäthylphosphin konnte absorbieren 2·57 mg Sauerstoff und aktivierte mehr als 2·24 und weniger als 2·66 mg. Pilze hatten sich nicht entwickelt.

[1] In Versuch 1 entfärbten die Bakterien bei 30° während 28 Tagen 31 ccm oder 10 ccm während 9 Tagen.

Versuch 4. 0·1356 g Triäthylphosphin entfärbte in 160 Tagen 200 ccm derselben Lösung und sodann in 40 Tagen noch nicht 10 ccm. Auch hier wurden keine Pilze beobachtet. Das Triäthylphosphin aktivierte also, während es 0·0184 g Sauerstoff absorbierte, 0·0179 bis 0·0188 g.

Zweite Methode. Eine Quantität Triäthylphosphin wurde mit überschüssigem in Wasser gelöstem indigosulfosaurem Natron und Luft behandelt in einem zugeschmolzenen Kolben nach Versuch 4 (Figur 2).

Versuch 1. 0·3985 g Triäthylphosphin, 2·5 g indigosulfosaures Natron, 25 ccm Wasser [1]).

Zeit in Tagen	Gewicht	Temperatur während des Versuches	Barometerstand und Temp. beim Öffnen und Schliessen	
0	107·3 g	0—7°	752 mm	7·0°
13	136·7	„	763·7	4·8
27	153·3	„	773·2	0·1
43	163·8	25°	754·3	5·0
94	165·5	„	757·6	14·6
103	183·0	50°	768·5	12·6
110	— [2])	„	767·3	16·7

Angefüllt mit Wasser 586·3 g.

Absorbiert total 0·1095 g Sauerstoff, vom Triäthylphosphin 0·054 g, aktiviert war also 0·0555 g.

Versuch 2. 0·1313 g Triäthylphosphin, 2 g indigosulfosaures Natron, 50 ccm Wasser.

Zeit in Tagen	Temp. während des Versuches	Gewicht	Temp. und Barometerstand beim Öffnen und Schliessen	
0	± 20°	116·44 g	19·1°	768·0 mm
10	30	127·05	18·1	761·0
20	„	133·07	20·0	762·8
75	± 20	143·06	17·7	764·5
83	„	148·08	17·1	771

Angefüllt mit Wasser 500·96 g.

Absorbiert total 0·0353 g Sauerstoff, vom Triäthylphosphin 0·0178 g, also aktiviert 0·0175 g.

Diese Versuche ergeben also, dass Triäthylphosphin bei seiner langsamen Oxydation **gerade so viel Sauerstoff aktiviert, als es selbst aufnimmt.**

III. Die langsame Oxydation des Benzaldehyds.

Wöhler und Liebig [3]), die zuerst Benzaldehyd in reinem Zustand bereiteten, beobachteten schon, dass es in Luft, in feuchtem oder

[1]) In meiner Mitteilung in den Berl. Ber. **29**, 1708 steht irrtümlich 2 ccm.

[2]) Luft entweicht.

[3]) Lieb. Ann. **3**, 253 (1832), Ostwalds Klassiker Nr. 22.

trockenem Sauerstoff, vollständig in krystallisierte Benzoësäure überging. Zur Kontrolle dieser Beobachtung bestimmte ich die Quantität Sauerstoff, welche eine bestimmte Menge Benzaldehyd aufnimmt. Das von Schuchardt bezogene Aldehyd wurde vermittelst der Bisulfitverbindung gereinigt, im Kohlensäurestrom destilliert und über Kaliumkarbonat getrocknet. 0·5071 g wurde nach Versuch 4, Fig. 2, untersucht in trocknem, kohlensäurefreiem Sauerstoff.

	Gewicht	Temp.	Barometerstand
Nach dem Zuschmelzen	46·99 g	19·8°	752·7 mm
Mit dem eingesogenen Wasser[1])	106·3	21·6	770·6
Angefüllt mit Wasser	349·6		

Vom Aldehyd aufgenommen 0·0769 g, berechnet für Benzoësäurebildung 0·0765 g Sauerstoff.

Der Einfluss, welchen das Licht auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Benzaldehyd ausübt, ist sehr gross.

Schon Wöhler und Liebig teilen hierüber mit: „Im Sonnenlicht wird diese Umwandlung auffallend beschleunigt, sie beginnt dann schon in wenigen Augenblicken.“ Schönbein[2]) meldet folgendes: „Von zwei gleichen Portionen Bittermandelöles, unter möglichst gleiche Umstände gebracht, die eine aber in völligem Dunkel gehalten, die andere der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, war die letztere in wenigen Stunden zu Benzoësäurehydrat oxydiert, während hiervon in ersterer noch keine Spur nachgewiesen werden konnte.“

Auch Chastaing[3]) schliesst aus seinen Beobachtungen, dass „l'oxydation des aldéhydes[4]) est moindre dans l'obscurité qu'à la lumière“[5]). Er fügt hinzu: „pendant le premier et le deuxième jour on peut parfois constater l'utilisation de radiations lumineuses antérieurement absorbées.“

Dass Benzaldehyd sich im Dunkeln oxydiert[6]), zeigte ich folgender-

---

[1]) Geöffnet nach einem Monate.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **74**, 331 (1858).

[3]) Ann. chim. phys. (5) **11**, 194 (1877).

[4]) Er untersuchte Acetaldehyd, Benzaldehyd und Zimmtaldehyd.

[5]) Siehe über den Einfluss des Lichtes auf die Oxydationsgeschwindigkeit: J. Ariëns Kappers, Inaugural-Dissertation, Groningen 1872; Kingzett, Journ. chem. soc. (2) **12**, 511 (1874); Henriques, Chem. Zeitung (1895) 384; Grotowsky, Pharm. Journ. and Trans. (1871), 226.

[6]) Über Acetaldehyd teilt Schönbein (Journ. f. prakt. Chem. **84**, 407 (1861)) mit: „Allem Anschein nach verhalten sich Sauerstoff und Aldehyd in der Dunkelheit völlig gleichgültig gegeneinander.“ Ein Stück blaues Lackmuspapier wurde nicht im mindesten gerötet. Ewan (diese Zeitschrift **16**, 338. 340) beobachtete Oxydation von mit Sauerstoff gemischtem Acetaldehyd im Dunkeln, aber nur wenn der Sauerstoffdruck kleiner als 530 mm war. Wahrscheinlich ist beim Schönbeinschen Versuch dies nicht der Fall gewesen.

massen: Ein Glaskügelchen mit 0·2736 Benzaldehyd (das etwas Benzoësäure enthielt) wurde in einem zugeschmolzenen Kolben mit Luft während sechs Tagen in völligem Dunkel gelassen, um einen etwaigen Einfluss vorhergehender Belichtung auszuschliessen. Sodann wurde im Dunkel das Kügelchen zertrümmert. Nach drei Tagen wurde das Aldehyd ganz oxydiert gefunden. Nachdem durch Erwärmen auf 30° während einiger Tage die letzten Spuren Aldehyd oxydiert waren, wurde unter Wasser geöffnet:

	Gewicht	Temp.	Barom.-Stand
Im Anfang	21·03 g	12·0°	759·3 mm
Nach dem Öffnen unter Wasser	49·45	10·2	767·2
Angefüllt mit Wasser	202·8		

Aufgenommen vom Aldehyd 36·0 mg Sauerstoff, also pro 0·1 g 13·5 mg[1]).

0·3909 g desselben Präparats wurde in gleicher Weise der Einwirkung der Luft ausgesetzt, aber jetzt in Sonnenlicht. Das über der Wand des Kölbchens ausgebreitete Aldehyd war in wenigen Minuten offenbar ganz oxydiert. Unter Wasser geöffnet (nicht erst bei 30° erwärmt) wurde eine Absorption von 47·0 mg Sauerstoff gefunden, also pro 0·1 g 12·0 mg. Ein wenig Aldehyd war also noch nicht oxydiert worden. Der Versuch zeigt aber, dass nicht mehr Sauerstoff aufgenommen wird als im Dunkel. Die bei diesem Versuch gebildete Benzoësäure war einigermassen gelb gefärbt.

IV. Die Sauerstoffaktivierung durch Benzaldehyd.

Qualitative Versuche.

Schon Schönbein[2]) beobachtete die Sauerstoffaktivierung durch die Aldehyde[3]). Schüttelte er z. B. Benzaldehyd mit Luft in zerstreutem Licht oder im direkten Sonnenlicht, so wurde sodann zugefügter Jodkaliumkleister blau gefärbt und zugefügte Indigosulfosäure zu Isatinsulfosäure oxydiert. Dasselbe fand statt, als diese Substanzen zuvor dem Aldehyd zugefügt waren. Im ersten Falle nimmt Schönbein an, dass Benzaldehyd während kurzer Zeit Sauerstoff im aktiven oder übertragbaren Zustand zu enthalten vermag. Ludwig[4]), der Schönbeins Untersuchungen nicht citiert, sagt, dass er geneigt sei, „die Existenz einer sauerstoffreichen, organischen Verbindung zu vermuten, die vielleicht

---

[1]) Relative Feuchtigkeit in dem Kolben vor dem Öffnen = $^1/_3$ angenommen; war diese $^1/_2$, so ist die aufgenommene Menge Sauerstoff pro 0·1 g = 13·2 mg.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **74**, 328 (1858); **84**, 406 (1861); **105**, 226 (1868).

[3]) Er untersuchte Acetaldehyd, Valeraldehyd und Benzaldehyd.

[4]) Berl. Ber. **29**, 1458 (1896).

eine gewisse Analogie mit den entsprechenden schwefligsauren Verbindungen der Aldehyde haben konnte". Mischt man schon sofort die Substanz, welche vom aktiven Sauerstoff oxydiert werden soll, mit dem Aldehyd, so kann man Schönbeins „übertragbaren Sauerstoff" und Ludwigs „sauerstoffreiche Verbindung" ausser acht lassen[1]).

Ich beobachtete noch die Oxydation von Ferrocyankalium zu Ferricyankalium mittels Benzaldehyd[2]) und Luft[3]). Ein wenig Aldehyd mit Luft während einigen Sekunden im Sonnenlicht geschüttelt verursachte genannte Oxydation. Durch zugefügtes Silbernitrat wurde eine Mischung von weissem Ferrocyansilber und rotbraunem Ferricyansilber präzipitiert. Das Ferricyansilber konnte von Ammoniak gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure wieder präzipitiert werden. Weil das Sonnenlicht Ferricyankaliumlösung zerlegt[4]), mischte ich die Ferrocyankaliumlösung nicht vom Anfang an mit dem Aldehyd. Im zerstreuten Licht oder im Dunkel mit Aldehyd und Luft behandelt, findet die Oxydation des Ferrocyankaliums viel langsamer statt.

Quantitative Versuche. Erste Methode.

Versuch 1. Eine Flasche mit Luft, indigosulfosaurem Natron und Aldehyd war am Tage dem zerstreuten Licht oder unmittelbaren Sonnenlicht[5]) ausgesetzt. Nebst dieser Flasche wurde eine zweite mit Luft und Indigolösung in gleicher Weise behandelt. 0·0300 g Benzaldehyd[6]) entfärbte in 72 Tagen 57 ccm Indigolösung, welche 4·87 mg Sauerstoff aufnehmen konnte. Die Indigolösung in der Kontrollflasche nahm 0·83 mg Sauerstoff auf. Also hat das Aldehyd, indem es 3·96 bis 4·05 mg Sauerstoff aufnahm, 4·04 mg aktiviert.

Versuch 2. 0·1094 g desselben Aldehyds in gleicher Weise behandelt, entfärbte in 123 Tagen 186 ccm derselben Indigolösung, welche 15·9 mg Sauerstoff aufnehmen konnte. Die Lösung in der zweiten Flasche

---

[1]) Von Triäthylstibin und dergl. Verbindungen sagt Schönbein: „in ihnen lässt sich kein $\overset{\circ}{O}$ als solches anhäufen": Journal f. prakt. Chemie 74, 334 (1858).

[2]) Und Propionaldehyd.

[3]) Schon Schönbein (Phil. Mag. (3) 27, 384 (1845)) beobachtete, dass Ozon eine Ferrocyankaliumlösung zu Ferricyankalium- und Kaliumhydroxydlösung oxydiert.

[4]) Eder, Monatshefte 6, 495 (1885); Vogel, Chem. Centralblatt (1871) 144; Chastaing, Ann. chim. phys. (5) 11, 203 (1877).

[5]) In der Absicht, die Oxydation zu beschleunigen (S. 45) und die Entwicklung von Bakterien zu hemmen; siehe u. a. Marshall Ward, Action of Light on Bacteria and Fungi, Chem. News 70, 228 (1894).

[6]) 0·1199 g zu 100 ccm gelöst und davon 25 ccm gebraucht, 0·1 g dieses Benzaldehyds = 13·2 bis 13·5 mg O, siehe S. 46.

nahm 0·9 mg Sauerstoff auf; also ist vom Aldehyd, indem es 14·4 bis 14·8 mg Sauerstoff aufnahm, 15·0 mg aktiviert.

Zweite Methode. Versuch 1. (0·2531 g) Benzaldehyd, 90 ccm Wasser[1]), 1·500 g indigosulfosaures Natron, 10 ccm verdünnte Schwefelsäure und Luft wurden in zugeschmolzenem Kolben behandelt nach Versuch 4 (Figur 2) grösstenteils im Dunkel bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 30° während 36 Tagen.

	Gewicht	Temp.	Barom.-Stand
Beim Zuschmelzen	199·6 g	18·3°	763·4 mm
Nach dem Öffnen unter Wasser	207·1	18·9	760·1

Gewicht des Kolbens gefüllt mit Wasser, nachdem der Inhalt in einen Masskolben von 250 ccm übergegossen war, 771·2 g, also mit den gelösten Substanzen 773·6 g. Absorbiert war also 15·0 mg Sauerstoff. Die Titration der Indigolösung mit Kaliumpermanganat ergab, dass von ihr 7·4 mg Sauerstoff aufgenommen war; also vom Aldehyd 7·6 mg. Der Einfluss anwesenden Benzaldehyds auf die Titration ist bei schnellem Titrieren sehr gering.

Versuch 2. (0·2102 g) Benzaldehyd, 0·939 g indigosulfosaures Natron, 70 ccm Wasser und Sauerstoff waren bei gewöhnlicher Temperatur während 17 Tagen dem zerstreuten Licht und bisweilen dem Sonnenlicht ausgesetzt.

	Gewicht	Temp.	Barom.-Stand
Beim Zuschmelzen	108·54 g	19·0°	762·0 mm
Nach dem Öffnen unter Wasser	124·95	14·1	764·5

Gefüllt mit Wasser, nach Übergiessen vom Inhalt in einen Masskolben, 242·4 g, also mit den gelösten Substanzen 243·5 g. Die Titration ergab, dass von der Indigolösung 8·5 mg Sauerstoff aufgenommen war. Also hatte das Aldehyd, weil total 17·4 mg aufgenommen war, 8·9 mg Sauerstoff absorbiert. Die Indigooxydation durch das Sonnenlicht kann nach oben gefundenem nur gering gewesen sein. Diese Versuche ergeben also, dass das Benzaldehyd bei seiner langsamen Oxydation gerade so viel Sauerstoff absorbiert, als es selbst aufnimmt[2]).

---

[1]) Löslichkeit des Benzaldehyds in Wasser 1:300: Flückiger, Archiv der Pharmacie (3) 7, 103 (1875).

[2]) Ein Versuch mit Propionaldehyd ergab entsprechendes. Das Resultat von zwei anderen Versuchen war aber abweichend, vielleicht durch die Anwesenheit von Bakterien. Diese Versuche werden wiederholt.

V. Versuche von Schönbein, Traube und Bodländer über die langsame Oxydation von Metallen.

a. Schönbein[1]) stellte die Hypothese auf, dass bei der langsamen Oxydation von Phosphor, Metallen u. s. w. „der neutrale Sauerstoff (O) zu gleichen Teilen in $\overset{+}{O}$ und $\overset{-}{O}$ übergeführt werde, und $\overset{+}{O}$ mit HO zu Wasserstoffsuperoxyd und $\overset{-}{O}$ mit dem Phosphor, den Metallen u. s. w. zu Phosphorsäure, Oxyden u. s. w. sich verbinde“. Zur Prüfung seiner Theorie stellte er Versuche an über die langsame Oxydation von Blei in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure. 1 g Blei gelöst in 200 g Quecksilber wurde geschüttelt mit 300 g titrierter Schwefelsäure (1:500) und Luft oder Sauerstoff. Nachdem das gebildete Bleisulfat durch Filtration beseitigt war, wurde in 100 g der Flüssigkeit der Schwefelsäuregehalt bestimmt, wodurch die Menge gebildetes Bleioxyd zu berechnen war und in einer zweiten Quantität von 100 g den Wasserstoffsuperoxydgehalt durch Titrieren mit Permanganat. Das Resultat von einer grossen Menge Beobachtungen war, dass, wenn nur während 10 Sekunden geschüttelt wurde, das Verhältnis zwischen den vom Blei und vom Wasser aufgenommenen Mengen Sauerstoff durchschnittlich war 100 : 95, bisweilen 100:98. Wurde länger geschüttelt, z. B. während 30 Sekunden, so war das Verhältnis 100:69 u. s. w. Zwei von ihm mitgeteilte Versuche ergaben: a. vom Blei aufgenommen 1·46 mg, vom Wasser 1·39 mg Sauerstoff; b. resp. 5 und 4·76 mg.

b. Nach Traube findet die langsame Oxydation von Zink statt in den folgenden Phasen: $Zn + O\frac{H}{H} + \frac{O}{O} = ZnO + \frac{HO}{HO}$; $ZnO + H_2O = Zn(OH)_2 . Zn + H_2O_2 = Zn(OH)_2$ [2]). Er erwartet also, wie Schönbein, auf ein Atom oxydiertes Blei oder Zink ein Molekül Wasserstoffsuperoxyd. Weil ihm „ein schärferer experimenteller Beweis wünschenswert erschien“, wiederholte er[3]) Schönbeins Versuch folgendermassen: 500 ccm dreiprozentige Kalkmilch[4]), welchen $1\frac{1}{3}$ % Kaliumhydroxyd[5]) und 70 g Quecksilber[6]) zugefügt waren, wurde in einer Flasche mit Luft geschüttelt

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **93**, 25 (1864), siehe auch unter VI.

[2]) Er führt den Vorgang zurück auf Wasserspaltung und nicht auf Sauerstoffaktivierung; vergl. Abschnitt VI.

[3]) Berl. Ber. **26**, 1471 (1893).

[4]) oder $Ba(OH)_2$- oder $Sr(OH)_2$-Lösung.

[5]) „Weil es wahrscheinlich die Ausfällung des Wasserstoffhyperoxyds durch den Kalk beschleunigt.“ Nach Bodländer, l. c., ist der Vorgang: $Zn + 2KOH + O_2 = Zn(OK)_2 + H_2O_2$; $Zn + 2KOH + H_2O_2 = Zn(OK)_2 + 2H_2O$.

[6]) Der Gebrauch von Quecksilber ist zu verwerfen, weil es beim Schütteln mit Luft und Wasser auch den Sauerstoff aktiviert: Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie **54**, 55 (1851).

mit Zink[1]), das in Quantitäten von 10 bis 20 mg, oberflächlich amalgamiert, zugefügt wurde. Das gebildete Wasserstoffsuperoxyd[2]) wurde nach Ansäuren mittels Permanganat bestimmt. Gefunden wurde 62·7 bis 98·8 % der berechneten Menge.

c. Bodländer[3]) fand, dass beim Auflösen von Gold in Kaliumcyanidlösung, welcher Vorgang nur bei Gegenwart von Sauerstoff stattfindet, Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Nach ihm ist der Vorgang: $2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH + H_2O_2$. Das H_2O_2 verschwindet aber grösstenteils nach: $2Au + 4KCN + H_2O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH$. Erstere Gleichung erfordert, dass zwei Atome Gold, beim Auflösen ein Atom Sauerstoff aufnehmend, zugleich ein Atom Sauerstoff aktivieren. Bodländer untersuchte die Reaktion quantitativ nach zwei Methoden.

Erste Methode: 21·3 mg Goldblatt wurde geschüttelt mit 20 ccm 2·5-prozentiger Kaliumcyanidlösung, ein wenig Calciumhydroxyd und Luft. Nach 10 Minuten (das Gold war in 4 Minuten gelöst) wurde abfiltriert, das Calciumperoxyd von verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Wasserstoffsuperoxyd mittels Permanganat bestimmt. Gefunden 1·19 mg, berechnet 1·84 mg.

Zweite Methode: Statt Calciumhydroxyd wurde eine bestimmte Menge Indigolösung zugefügt, während eine gleich grosse Menge Indigolösung mit Kaliumcyanidlösung und Luft doch ohne Gold gleichlang geschüttelt wurde. Beide Lösungen wurden sodann mit Permanganatlösung titriert. Gefunden 49 bis 72 % der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd. Die gebildeten Quantitäten waren aber nur 0·1 bis 0·9 mg. Vielleicht wird Wiederholung dieser Versuche mit grösseren Mengen Gold ein besseres Resultat ergeben.

Diese Versuche ergeben also annähernd, dass die vom Metall aufgenommenen und aktivierten Mengen Sauerstoff gleich sind.

VI. Überblick der Theorien hinsichtlich der Sauerstoffaktivierung und freier Sauerstoffatome in Zusammenhang mit dem Hauptergebnis dieser Untersuchung.

Schönbein schloss aus seinen Beobachtungen, „dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher der chemischen Verbindung unfähig sei und der Oxydation jeder Materie eine Zustandsveränderung (Aktivierung)

[1]) oder Kadmium.

[2]) Es bildet sich CaO_2 (resp. BaO_2, SrO_2), das nach Traube aus H_2O_2 entsteht. Direkte Bildung durch den aktiven Sauerstoff (atomistischen) ist wahrscheinlicher.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie: 1. Oktober 1896.

dieses Elementes vorausgehen müsse“ [1]). Er nimmt an, dass der Sauerstoff in zwei „thätigen wie plus und minus zu einander sich verhaltenden Zuständen, als positiv-aktiver und negativ-aktiver Sauerstoff“ auftreten kann[2]) und so, dass „diese zwei Sauerstoffarten zu gleichen Teilen zusammengebracht ihre entgegengesetzten Zustände gegenseitig aufhöben, d. h. zu gewöhnlichem Sauerstoff sich ausglichen“ [3]). Er fügt hinzu: „Die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffs (ist) keine eigentliche Zersetzung[4]), sondern nur ein Hervorrufen entgegengesetzt thätiger Zustände dieses Elementes[5]).“ Die Sauerstoffaktivierung durch Phosphor, Metalle u. s. w. besprechend, sagt er, dass diese Substanzen durch Berührung[6]) den Sauerstoff polarisieren, dass „der neutrale Sauerstoff (*O*) zu gleichen Teilen in $\overset{+}{O}$ und $\overset{-}{O}$ übergeführt“ wird[7]), dass der positiv-aktive Sauerstoff sich mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet und der negative teils als solcher (Ozon) bestehen bleibt, grösstenteils aber sich mit dem Phosphor zu phosphoriger Säure und mit den Metallen zu Oxyden verbindet[8]).

Clausius[9]) sprach sich ungefähr in derselben Zeit folgendermassen aus: „Indem der Phosphor sich mit dem umgebenden Sauerstoff verbindet, muss eine Anzahl der mit ihm in Berührung kommenden Sauerstoffmoleküle in ihre Atome zerlegt werden, und dabei kann es geschehen, dass es sich nicht mit beiden verbindet, sondern dass das eine durch die Wärmebewegung aus seiner Wirkungssphäre entfernt wird und dann vereinzelt bleibt.“ Und nachdem er darauf hingewiesen hatte, dass das eine Atom im Molekül positiv und das andere negativ ist, sagt er weiter: „Da nun bei der Oxydation des Phosphors der Sauerstoff jedenfalls als negativer Bestandteil in die Verbindung tritt, so kann es sein, dass von den beiden Sauerstoffatomen, welche aus einem Molekül entstehen, vorzugsweise das negative von dem Phosphor festgehalten wird, und das positive ungehindert, oder doch weniger gehindert, fortfliegen kann.“ Einige Jahre später[10]) zog er den Schluss,

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **105**, 226 (1868).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **77**, 137 (1859).

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **75**, 97 (1858).

[4]) Schönbein nahm nicht an, dass ein Molekül Sauerstoff aus zwei Atomen besteht, siehe den Lebensbericht von Hagenbach S. 53.

[5]) Journ. f. prakt. Chemie **79**, 87 (1860).

[6]) Journ. f. prakt. Chemie **78**, 69 (1859).

[7]) Journ. f. prakt. Chemie **93**, 25 (1864).

[8]) Journ. f. prakt. Chemie **78**, 69 (1859).

[9]) Pogg. Ann. **103**, 646 (1858).

[10]) Pogg. Ann. **121**, 256 (1864).

dass die beiden Atome des Sauerstoffmoleküls sich in entgegengesetzt elektrischem Zustand befinden, wodurch auch erklärt wird, warum die sich oxydierende Substanz dem einen Atom über das andere den Vorzug geben würde. Und weil es geschieht, dass eine bestimmte Quantität Sauerstoff sich ganz mit der sich oxydierenden Substanz verbindet, nimmt er die Möglichkeit des Übergangs von einem Zustande in den andern an[1]).

Löw[2]) verteidigt die Ansicht, dass sowohl an langsamer, als an schneller Oxydation Spaltung vom Sauerstoffmolekül in seine Atome vorhergehen muss. Er nimmt als dritte Sauerstoffmodifikation (neben gewöhnlichem Sauerstoff und Ozon) Sauerstoff im Zustande freier Atome an. Fudakowsky[3]) tritt dieser Ansicht bei. Hoppe-Seyler[4]), der die Sauerstoffaktivierung mittels wasserstoffhaltigem Palladium studierte, giebt als Erklärung der von ihm beobachteten Vorgänge, dass „der aktive Wasserstoff, indem er sich aus dem Molekül O_2 ein Atom O aneignet, das andere in Freiheit setzt (also in den Status nascendi versetzt) und hierdurch aktiv macht.“ Dieser aktive Sauerstoff sollte aus Wasser Wasserstoffsuperoxyd, aus Sauerstoff Ozon, aus Stickstoff salpetrige Säure und Salpetersäure, aus Indigo Isatin, aus Benzol Phenol, aus Toluol Benzoësäure bilden. Baumann[5]) schliesst sich dieser Meinung an.

Bestritten wurde diese Ansicht von Moritz Traube[6]), der annimmt, dass nicht der Sauerstoff, sondern Wasser gespalten wird und die Oxydation von Zink[7]) z. B. nach den auf Seite 49 gegebenen Gleichungen stattfindet[8]). Als Stütze für seine Annahme[9]) erwähnt er u. a., dass Zink sich nicht oxydiert, wenn Wasser abwesend ist; da-

[1]) Dies nahm auch Schönbein an.

[2]) Zeitschr. f. Chemie (N. F.) **6**, 65. 610 (1870).

[3]) Berl. Ber. **6**, 108 (1873).

[4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **2**, 22 (1878/79); Berl. Ber. **12**, 1551 (1879).

[5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **5**, 244 (1881). Er fand überdies, dass Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydiert wird.

[6]) Siehe Traubes Ansicht und seinen Streit mit Hoppe-Seyler: Berl. Ber. **15**, **16**, **18**, **22**, **26**; Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 35.

[7]) Bei der Oxydation von Phosphor, wo auch Ozon entsteht, empfindet er Schwierigkeiten.

[8]) Kurilow, Chem. Centralbl. (1890) **1**, 420, fand, dass Wasserstoffsuperoxyd mit Zinkhydroxyd Zinksuperoxyd bildet

[9]) Traubes Ansicht würde nur den Einfluss von Wasser auf die Oxydation (vielleicht zum ersten Male von Ariëns Kappers studiert) erklären, nicht denselben Einfluss auf andere Vorgänge: siehe Baker, Journ. Chem. Soc. **65**, Trans. 618 (1894); Rep. Brit. Assoc. (1894), 493.

gegen findet die von ihm angenommene Wasserspaltung nicht statt, wenn kein Sauerstoff anwesend ist[1]).

R. v. Helmholtz und F. Richarz[2]) schliessen aus ihren Versuchen über die Wirkung von Flammen und von sich zersetzendem Ozon[3]) auf einen Wasserdampfstrahl, dass diese Wirkung verursacht wird von Atompaaren *—O—O—* oder von freien Sauerstoffatomen[4]). Elster und Geitel[5]), welche beobachteten, dass Luft, in welcher feuchter Phosphor sich oxydiert, die Elektrizität leitet, während Ozon die Luft nicht leitend macht, nehmen an, dass diese Leitung stattfindet durch in Ionen gespaltete[6]) Sauerstoffmoleküle, „da ja das Auftreten von Ozon als Anzeichen einer vorhergegangenen Aufspaltung der Sauerstoffmoleküle angesehen wird".

Auf die Versuche von Ewan[7]) und van't Hoff[8]) und die daraus gezogenen Schlüsse brauche ich hier nicht einzugehen, weil sie vor kurzem in dieser Zeitschrift publiziert sind[9]).

Das Resultat meiner hier mitgeteilten Versuche steht in Übereinstimmung mit der von van't Hoff vertretenen Ansicht.

Herrn Prof. van't Hoff spreche ich meinen besten Dank aus für seine freundliche Unterstützung bei obigen Untersuchungen.

---

[1]) Berl. Ber. **18**, 1882 (1885).

[2]) Wied. Ann. **32**, 1 (1887); **40**, 161 (1890); vgl. J. J. Thomsen, Phil. Mag. (5) **36**, 313 (1893).

[3]) Vgl. Meissner, Untersuchungen über den Sauerstoff (1863); Neue Untersuchungen über den elektrisierten Sauerstoff (1869).

[4]) Ozon, Salpetrige Säure und Wasserstoffsuperoxyd üben keine Wirkung aus.

[5]) Wied. Ann. **39**, 331 (1890).

[6]) Vergl.: Giese, Wied. Ann. **17**, 537 (1882); **38**, 404 (1889); Schuster, Proc. Roy. Soc. **37**, 317 (1884): Elster und Geitel, Wied. Ann. **37**, 324 (1889); Richarz, Wied. Ann. **52**, 389 (1894); J. J. Thomsen, Applications of Dynamics to Physics and Chemistry (1888), 291; Phil. Mag. (5) **29**, 359 (1890).

[7]) Diese Zeitschr. **16**, 342 (1895).

[8]) Diese Zeitschr. **16**, 411 (1895).

[9]) Siehe auch den Bericht über die Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in Frankfurt a./M. Sept. 1896 (Chem. Ztg. 10. Oktbr. 1896).

Amsterdam-Leiden, Universitätslaboratorien, Oktober 1896.

Bildung von Benzoyl- und Propionylsuperoxyd durch aktivierten Sauerstoff.

Von

W. P. Jorissen.

Einleitung.

E. Erlenmeyer jun.[1]) beobachtete, dass, als ein Gemisch von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Sand der Wirkung der Luft ausgesetzt wurde, neben dem Geruch nach Essigsäureanhydrid deutlich der Geruch nach Ozon zu bemerken war. Nach drei Tagen erschien der Sand trocken und roch stark nach Ozon, was auch durch Jodkaliumstärkepapier nachzuweisen war. Nachdem er öfters mit warmem Äther ausgezogen hatte und diesen verdunsten liess, bekam er eine Substanz, welche, nach Beseitigen der Benzoësäure durch kalte Sodalösung, als Benzoylsuperoxyd erkannt wurde. Folgende relative Quantitäten eigneten sich am besten für den Versuch: 2 g Benzaldehyd, 4 g Essigsäureanhydrid und 50 g nicht zu feiner Sand. Der Sand hatte allein den Zweck, die Oberfläche der Flüssigkeit zu vergrössern. Benzoësäureanhydrid konnte die Stelle des Essigsäureanhydrids vertreten, nicht aber Eisessig, Benzol, Äther, Benzoësäureäther. Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid lieferten nur Benzoësäure, Benzaldehyd und Sand unter Erwärmung dasselbe. Er bemerkt sodann: „Die Bildung des Superoxyds wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch das in so grosser Menge auftretende Ozon hervorgebracht. Eine Erklärung dieser starken Ozonbildung unter den angegebenen Bedingungen lässt sich aber vorläufig nicht geben“ und: „Versuche mit fertigem Ozon führten bisher zu keinem Resultat“. Im Zusammenhang mit dieser letzten Beobachtung schien es mir wahrscheinlich, dass der bei der Oxydation des Benzaldehyds auftretende aktive Sauerstoff die Ursache des Auftretens von Benzoylsuperoxyd sei. In meiner vorigen Abhandlung wurde nun gezeigt[2]), dass Benzaldehyd bei seiner Oxydation gerade so viel Sauerstoff aktiviert, als er selbst aufnimmt. In der Absicht, zu prüfen, ob die Benzoyl-

---

[1]) Berl. Ber. **27**, 1959 (1894). [2]) Diese Zeitschr. **22**, 48 (1897).

superoxydbildung quantitativ mit diesem Ergebnis im Einklang stehe, stellte ich die folgenden Versuche an:

Erste Versuchsreihe.

Gebraucht wurde ein Apparat, der dem bei der Untersuchung des Triäthylphosphins[1]) gebrauchten ähnlich war. Das Glasgefäss war jedoch grösser (146·8 ccm) und kugelförmig.

a. Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid, Sand, Sauerstoff.

In den Apparat wurde vermittelst eines feinausgezogenen Trichters 7 g ausgeglühter Sand gebracht. Sodann wurde die Luft mit durch Kalilösung, Natronkalk und Calciumchlorid gereinigtem und getrocknetem Sauerstoff verdrängt und wurde ungefähr 0·6 g Essigsäureanhydrid (Siedepunkt 135—137° unkorr.) eingebracht. Das Gefäss wurde jetzt umgeben von einem grossen mit Wasser gefüllten Becherglas, und nachdem man annehmen konnte, dass die Dampfspannung des Essigsäureanhydrids das Maximum erreicht hatte, wurde mittels einer kleinen Pipette 0·282 g Benzaldehyd auf den Sand gebracht und der Hahn sofort geschlossen[2]). Die Ablesungen des Druckes fanden alle bei konstantem Volum statt[3]).

Zeit in Stunden	Manometer	Temp.	Barometerstand
0	0 mm	12·1°	760·9 mm
0·7	16·5	12·1	—
1·7	47·0	12.6	—
3·3	147·5	12·8	—
4·6	208·0	13·1	—
6·7	251·5	13·7	—
23·2	290·5	12·3	762·0
120	307·0	12·2	770·7
143	302·5	13·6	768.1
199	297·0	14·8	764·3

Totale Druckabnahme, zurückgeführt auf 12·1°, in 120 Stunden 297·2, in 143 Stunden 297·5, in 199 Stunden 297·9 mm. Die Oxydation war also beendigt. Im Anfang war anwesend, nach Abzug vom Volum der in das Glasgefäss gebrachten Substanzen, 143·3 ccm von 12·1° und 760·9 mm oder 137·4 ccm von 0° und 760 mm. Das Benzaldehyd konnte bei seiner Oxydation zu Benzoësäure aufnehmen 37·2—38·1 mg Sauer-

[1]) Diese Zeitschr. 22, 37 (1897), Fig. 2.

[2]) Die Dampfspannung des Benzaldehyds ist nach Wirkner von Torda (Inaugural-Dissert. Basel 1894) 0·4 mm bei 20°. Sie ist also zu vernachlässigen.

[3]) Vergl. S. 36.

stoff[1]) oder 26·0 bis 26·6 ccm von 0° und 760 mm. Die entsprechende Druckabnahme (x) berechnet sich aus:

$$\frac{143{\cdot}3}{1 + 12{\cdot}1 . 0{\cdot}00366} \cdot \frac{760{\cdot}9 - x}{760} = 137{\cdot}4 - 26{\cdot}0 \text{ (bis } 26{\cdot}6).$$

$x = 144$ bis 147 mm. Die für Benzoylsuperoxydbildung nötige Druckabnahme ist anderthalbmal grösser, also 216 bis 220·5 mm. Die beobachtete Druckabnahme (298 mm) ist zweimal grösser wie die für Benzoësäurebildung berechnete.

Nach Ablauf des Versuches wurde der Sand mit Äther extrahiert, die Lösung verdunstet und das Zurückbleibende mit Sodalösung behandelt, um Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Benzoësäure zu beseitigen. Die ungelöst bleibende Substanz wurde über Chlorcalcium getrocknet. Der Schmelzpunkt war 95° unter Gasentwicklung. Umkrystallisiert aus Äther war der Schmelzpunkt der gut ausgebildeten Krystallchen[2]) 103° (unkorr.). Brodie[3]) giebt für Benzoylsuperoxyd 103·5°.

b. Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid, Sauerstoff, kein Sand.

Eingebracht wurden 0·55 g Essigsäureanhydrid und 0·2667 g Benzaldehyd (dasselbe Präparat).

Zeit in Stunden	Manometer	Temp.	Barometerstand
0[4])	0 mm	19·1°	759·9 mm
1·3	7·0	19·2	„
17·6	71·5	17·1	760·1
22 4	145·0	18·1	759·7
25·2	192·5	„	„
30·0	221·5	„	759·2
47·8	265·5	„	756·1
73	271·9	18·2	754·8
97	266·8	20·7	750·7
115	272·5	17·6	751·0

Anfangsdruck 759·9 mm bei 19·1°. Enddruck 478·5 mm bei 17·6° oder 480·9 mm bei 19·1°. Druckabnahme also 279 mm. Die Benzoësäurebildung entsprechende Druckabnahme, berechnet wie im vorigen Versuch, war 137 bis 140 mm. Die beobachtete (279 mm) ist die doppelte.

Der Sand wurde behandelt wie im vorigen Versuch. Ich bekam 0·17 g Benzoylsuperoxyd. Schmelzpunkt, nach Umkrystallisieren aus

[1]) 0·1 g = 13·2 bis 13·5 mg Sauerstoff, siehe diese Zeitschr. **22**, 46 (1897).

[2]) Miller, Proc. Roy. Soc. **12**, 394; Eakle, diese Zeitschr. **12**, 69.

[3]) Pogg. Ann. **121**, 379 (1864).

[4]) Von Stunde 1·3 bis 17·6, während der Nacht im Dunkel.

Äther, 103° (korr.) mit Gasentwickelung. Gut ausgebildete Krystallchen wie oben. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit Erlenmeyers Angabe (siehe Einleitung).

c. Benzaldehyd, Sand, Sauerstoff, kein Essigsäureanhydrid.

Gebraucht 8 g Sand und 0·2808 g Benzaldehyd (dasselbe Präparat).

Zeit in Stunden	Manometer	Temp.	Barometerstand
0	0 mm	13·7°	763·2 mm
2·0	75·5	14·5	762·6
7·0	125·0	17·0	760·9
11·0	132·5	16·9	760·4
23·0	135·0	15·8	758·2
95	127·5	18·3	759·0

Absorbiert 25·5 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm oder 36·5 mg, d. i. pro 0·1 g 13·0 mg. Hier hat also, in Übereinstimmung mit Erlenmeyers Beobachtung, nur Oxydation zu Benzoësäure stattgefunden.

Zweite Versuchsreihe.

Gebraucht wurde ein zweites Benzaldehyd, weniger Benzoësäure enthaltend.

a. Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid, Sand, Sauerstoff.

0·3528 g Benzaldehyd, 0·65 g Essigsäureanhydrid, 7 g Sand. Im Anfang 143·2 ccm Sauerstoff von 19.1° und 762 mm, am Ende dasselbe Volum bei 18·4° und 356 mm.

Absorbiert also 0·1021 g Sauerstoff oder 0·0289 g pro 0·1 g.

b. Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid, Sauerstoff.

0·298 g Benzaldehyd, 0·6 g Essigsäureanhydrid. Im Anfang 146·2 ccm bei 22·1° und 759·3 mm, am Ende dasselbe Volum bei 20·1° und 428·5 mm. Absorbiert 0·0834 g oder pro 0·1 g 0·0280 g Sauerstoff. 0·24 g Benzoylsuperoyd wurde gesammelt.

c. Benzaldehyd, Sauerstoff.

Im Anfang 97·8 ccm (anderer Apparat) bei 18·9° und 762 mm, am Ende dasselbe Volum bei 18·4° und 491·2 mm. Absorbiert 0·0463 g Sauerstoff oder pro 0·1 g Benzaldehyd 0·0139 g.

Von 0·1 g Benzaldehyd ist also in den Versuchen a. und b. doppelt soviel Sauerstoff aufgenommen wie in Versuch c. Das Ergebnis der ersten Versuchsreihe wurde also bestätigt.

Einfluss des Lichtes.

Der grosse Einfluss, den das Licht auf die Geschwindigkeit der oben beschriebenen Reaktion ausübt, erhellt aus folgendem Versuch.

0·279 g Benzaldehyd, 0·6 g Essigsäureanhydrid, Sauerstoff. Während der Apparat sich im Dunkeln befand, wurde das Benzaldehyd eingebracht (Belichtung während kurzer Zeit durch eine Gasflamme).

Zeit	Manometer	Barometerstand	Temp.
0	0 mm	761·2 mm	17·4°
14 Stund. 35 Min.	10·0	765·4	17·2
37 „	20·0	768·5	17·4

Sodann wurde der Apparat in helles, zerstreutes Licht gebracht.

Zeit	Manometer	Barometerstand	Temp.
37 Stund. 15 Min.	30·5 mm	—	—
37 „ 52 „	65·9	—	17·5°
38 „ 33 „	96·0	—	17·6
39 „ 20 „	126	—	17·8
41 „ 30 „	186·5	767·6 mm	18·1
43 „ 50 „	221·5	767·2	18·5
Abend			
49 Stund.	243	766·1	19·1

u. s. w.

Während also im Dunkeln in 37 Stunden nur eine Druckabnahme von 13 mm stattfand, wurde im zerstreuten Licht in 7 Stunden eine Druckabnahme von 200 mm beobachtet.

Vorgang der Reaktion.

Erlenmeyer denkt sich drei Möglichkeiten: a. Essigsäureanhydrid, resp. Benzoësäureanhydrid spielt keine chemische Rolle bei der Reaktion, also

$$2\,C_6H_5COH + O_2 = 2\,C_6H_5CO_2H$$
$$2\,C_6H_5CO_2H + O_3 = (C_6H_5CO)_2O_2 + H_2O + O_2.$$

b. Erst bildet sich ein Additionsprodukt von Aldehyd und Anhydrid, welches dann weiter oxydiert wird und durch die Feuchtigkeit der Luft zu dem Superoxyd und Essigsäure zersetzt wird.

c. Erst entsteht Benzoësäure, welche durch Essigsäureanhydrid in Benzoësäureanhydrid umgewandelt wird, aus welchem sodann durch Oxydation das Superoxyd entsteht.

Im Zusammenhang mit dem Resultate meiner vorigen Abhandlung, nämlich dass Benzaldehyd bei seiner langsamen Oxydation gerade soviel Sauerstoff aktiviert, als es selbst aufnimmt, scheint mir folgender Vorgang wahrscheinlicher:

$$C_6H_5COH + O_2 = C_6H_5CO_2H + O \text{ (aktiv)}$$
$$(CH_3CO)_2O + O \text{ (aktiv)} = (CH_3CO)_2O_2$$
$$(CH_3CO)_2O_2 + 2\,C_6H_5CO_2H = (C_6H_5CO)_2O_2 + 2\,CH_3CO_2H.$$

Propionylsuperoxydbildung.

Der Versuch wurde im Dunkeln angestellt in der Absicht, zu erfahren, ob die Reaktion unter diesen Umständen stattfinde, und einer möglichen zersetzenden Wirkung des Lichtes vorzubeugen.

In ein Kölbchen von gut 200 ccm Inhalt wurde gebracht 5 g Sand (zur Beschleunigung der Reaktion) und ein Kügelchen mit 0·2456 g Propionaldehyd [1]). Sodann wurde der Hals ausgezogen, die Luft vertrieben durch trockne, kohlensäurefreie Luft und 0·6 g Essigsäureanhydrid (Sdp. 135—137° bei 757 mm) eingebracht. Übrigens wurde gehandelt, wie in den Versuchen in der vorigen Abhandl. (Versuch 4, Fig. 3) beschrieben.

Zeit in Tagen	Gewicht	Temp.	Barometerstand
0	51·17 g	20·7°	768 mm
59	126·03	18·8	760
Angefüllt mit Wasser	286·0		

Absorbiert 71·0 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm oder 0·1015 g. Also pro 0·1 g Aldehyd 0·0413 g.

Mit 0·2864 g desselben Aldehyds und 5 g Sand wurde in gleicher Weise gehandelt, jedoch ohne Essigsäureanhydrid.

Zeit in Tagen	Gewicht	Temp.	Barometerstand
0	31·89 g	20·7°	768 mm
59	82·10	18·8	760
Angefüllt mit Wasser	168·5		

Absorbiert 47·5 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm oder 0·0679 g, also pro 0·1 g Aldehyd 0·0237 g.

In Gegenwart von Essigsäureanhydrid ist also 1·75 mal mehr Sauerstoff aufgenommen.

Die Abweichung vom bei Benzaldehyd gefundenen Verhältnis 1 : 2 ist folgendermassen zu erklären. Die Dampfspannung des Propionaldehyds ist sehr gross, die des Essigsäureanhydrids sehr klein (± 4 mm bei 16°). Als Dampf ist also viel mehr Aldehyd anwesend wie Essigsäureanhydrid. Bei der stattfindenden Oxydation findet nun der gebildete aktive Sauerstoff nicht genug Essigsäureanhydrid in seiner Nähe, um sogleich zu Acetylsuperoxyd zu oxydieren. Vielleicht auch ist die Oxydationsgeschwindigkeit bei Abwesenheit von Essigsäureanhydrid grösser wie bei Anwesenheit dieser Substanz.

---

[1]) Kahlbaum, zweimal fraktioniert, Siedep. 48·5° bei 759 mm.

Leiden, Organ.-chem. Laboratorium der Universität, Oktober 1896.

Ueber die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen. II.

Von

W. Stortenbeker.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Als Bestätigung der in dem ersten Teile dieses Aufsatzes[1]) vertretenen Ansichten habe ich von einem bestimmten Salzpaare die Zusammensetzung der Mischkrystalle und deren gesättigte Lösungen untersucht und dazu das Paar Zinksulfat—Kupfersulfat gewählt. Vorausgesetzt sei, dass die Ergebnisse dieser Untersuchung, abgesehen von einer noch unerklärten Erscheinung, mit der Theorie durchaus in Einklang sind.

Bekanntlich ist es möglich, aus Zinkvitriol und Kupfervitriol Mischkrystalle zu erhalten, welche von der Form des Eisenvitriols (monoklin) sind und also von den beiden Endgliedern in Krystallform abweichen. Diese Thatsache, welche noch von Retgers als „dem Geist immer einigermassen unerklärlich" bezeichnet wird, hat insofern historisches Interesse, dass dadurch die Unrichtigkeit von Haüys Theorie, als sollte die eine Substanz die andere gleichsam zwingen, ihre Krystallform anzunehmen, bewiesen wurde (1818). Aus späterer Zeit erwähne ich nur die Arbeit von Retgers[2]), welcher in musterhafter Weise das wesentlichste über diesen Gegenstand mitteilt. Nach Retgers giebt es drei Arten von Mischkrystallen:

Rhombische (fast farblose Säulen, dem reinen Zinkvitriol vollkommen ähnlich) mit 0—2·34 Prozentmolekülen $CuSO_4.7H_2O$.

Monokline, blassblaue Pseudorhomboëder, mit 16·77—34·61 Prozentmolekülen $CuSO_4.7H_2O$.

Trikline, dunkelblaue Krystalle, dem reinen Kupfervitriol ganz ähnlich, mit 92·08—100 Prozentmolekülen $CuSO_4.5H_2O$.

Die unten mitzuteilenden Grenzwerte der stabilen Krystalle weichen etwas von diesen Zahlen ab.

---

[1]) Diese Zeitschr. 17, 643. [2]) Diese Zeitschr. 15, 571.

Zweck meiner Untersuchung war hauptsächlich, den Zusammenhang zwischen Krystallen und Lösung zu finden. Die allgemeine Methode dazu gestaltete sich hier folgendermassen:

Nach einer vorläufigen Orientierung wurden Lösungen von verschiedener Zusammensetzung bereitet und nach dem Eindampfen zur Krystallisation hingestellt in einem Raume, dessen Temperatur zwischen 15 und 20° schwankte; die Konzentration wurde so gewählt, dass nur wenig Krystalle sich ausschieden. Lösung samt Krystallen wurden nach einigen Tagen in eine Flasche gebracht und im Noyesschen Wasserbade bei einer Temperatur von 18° einige Stunden geschüttelt; nachdem der Gleichgewichtszustand erreicht war, wurden beide gesondert analysiert.

Die Analysen machte ich fast ohne Ausnahme nach der elektrolytischen Methode. Für die Krystalle war, weil der Wassergehalt derselben bekannt, eine Kupferbestimmung — in Gegenwart von Schwefelsäure und Salpetersäure — ausreichend. Von der Lösung wurde jedesmal eine Probe gewogen[1]) und, bloss unter Zusatz von Schwefelsäure — weil Salpetersäure für die spätere Zinkbestimmung nachteilig —, das Kupfer daraus elektrolytisch abgeschieden. Das in dieser Weise niedergeschlagene Kupfer ist jedoch nicht so schön wie das aus Salpetersäure-Lösung gefällte, nimmt auch, wenn der Strom lange durchgeht, etwas an Gewicht zu, wahrscheinlich durch Bildung von Kupferoxydul. Deshalb habe ich jedesmal die mit Kupfer bedeckte Elektrode noch einige Zeit ohne Stromunterbrechung in ein Gemisch von verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure[2]) gestellt, um diesen Fehler, der 1 bis 2 mg betragen kann, zu beseitigen. Die von Kupfer befreite Lösung wurde eingedampft, neutralisiert und endlich das Zink elektrolytisch niedergeschlagen; erhielt die Lösung mehr als etwa 200 mg Zink, so nahm ich einen aliquoten Teil derselben. Von den verschiedenen Zinkbestimmungsvorschriften, welche nach wie vor veröffentlicht sind, hat mir das von v. Miller und Kiliani[3]) die besten Resultate gegeben. Das Zink scheidet sich ziemlich fest ab und — wenigstens nach meiner Erfahrung — viel besser als aus ammoniakalischer Lösung. Um dem

---

[1]) Die nicht immer gut schliessenden Wägegläser mit Proben, welche Wasser anziehen oder verlieren können, stellt man zweckmässig vor der Wägung in ein weithalsiges Stöpselglas.

[2]) 2 cm³ HNO_3, 3 cm³ H_2SO_4, 200 cm³ Wasser; in verdünnter Salpetersäure allein löst sich das Kupfer und setzt sich nachher wieder ab.

[3]) Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse (3. Aufl.) S. 72.

		Lösung			Krystalle
		Moleküle Cu auf 100 Mol. H_2O	Moleküle Zn auf 100 Mol. H_2O	Prozentmoleküle Cu	Prozentmoleküle Cu
		Trikline Krystalle mit $5H_2O$.			
A	1	2·275 } 2·28[1])	0	100	100
A	2	2·283 }			
	3	2·19	0·71	75·5	98·6
	4	1·83	2·08	46·8	94·9
	5	1·56	3·18	32·9	
	5a			34·6	92·9
	6	1·41	3·60	28·1	
	6a			27·5	86·4
D	7	1·22	4·45	21·5	82·8
E	8*	1·19	5·01	19·2	77·9
		Monokline Krystalle mit $7H_2O$.			
	9*	1·86	3·36	36·3[2])	40·4—
D	7	1·22	4·45	21·5	29·5—31·9[3])
	10*	1·02 } 1·01	4·73 } 4·72	17·6	24·1—28
	11	0·99 }	4·70 }		
	12	0·82	5·03	14·0	19·0—22·0
	13	0·64	5·28	10·8	15·1—16·6
F	14*	0·49 } 0·51	5·52 } 5·59	8·36	12·4—14·9
F	15*	0·52 }	5·63 }		
F	16	0·51 }	5·59 }		
	17*	0·30	5·86	4·87	7·02—
	18*	0·21	5·92	3·42	
B	19*	0	6·42	0	0
		Rhombische Krystalle mit $7H_2O$.			
E	8*	1·19	5·01	19·2	5·01
F	14—16	0·51	5·59	8·36	1·97
	20	0·278 } 0·267[4])	5·76 } 5·77	4·42	1·21 } 1·15
	21	0·255 }	5·77 }		1·09 }
C	22	[5])	5·90 } 5·94	0	0
C	23	0	6·00 }		
C	24		5·92 }		

[1]) Für die Löslichkeit des $CuSO_4.5H_2O$ bei 18° oder in der Nähe von 18° wurde früher gefunden von: Poggiale 2·30, Tobler 2·35, Karsten 2·30, Brandes 2·29, v. Hauer 2·19 (bei 11°—14°), Étard 2·20.

[2]) Lecoq de Boisbaudran erhielt aus einer Lösung mit 60·6 % Mol. Cu Krystalle mit 58·2 % Mol.

[3]) Zuletzt ändert sich die Zusammensetzung nur sehr allmählich. Deshalb können die mitgeteilten Zahlen noch etwas zu niedrig sein.

[4]) Obwohl diese Analysen eigentlich nicht zu derselben Lösung gehören, habe ich dennoch das Mittel daraus gezogen, wegen der Übereinstimmung in den Zahlen für Zink. Die rhombischen Krystalle bekommt man beim Schütteln sehr fein verteilt; dadurch sind die Analysen der koëxistierenden Lösungen etwas weniger genau.

[5]) Für die Löslichkeit des $ZnSO_4\,7H_2O$ bei 18° wurde gefunden von Poggiale 5·83, Tobler 5·79, Karsten 6·55, v. Hauer 6·11, Étard 5·33.

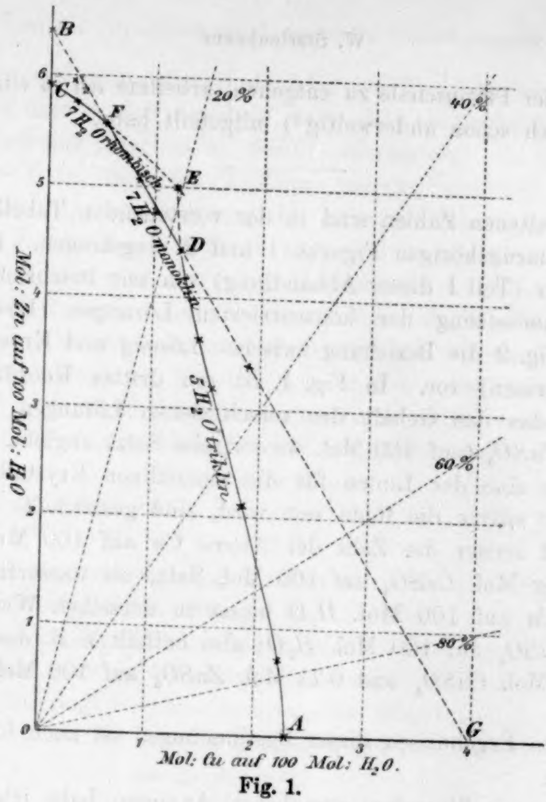

B
C
F
E
D
A
G
20%
40%
60%
80%
7 H₂O rhombisch
7 H₂O monoklin
5 H₂O triklin
Mol: Zn auf 100 Mol: H₂O
Mol: Cu auf 100 Mol: H₂O.
0
1
2
3
4
5
6

Fig. 1.

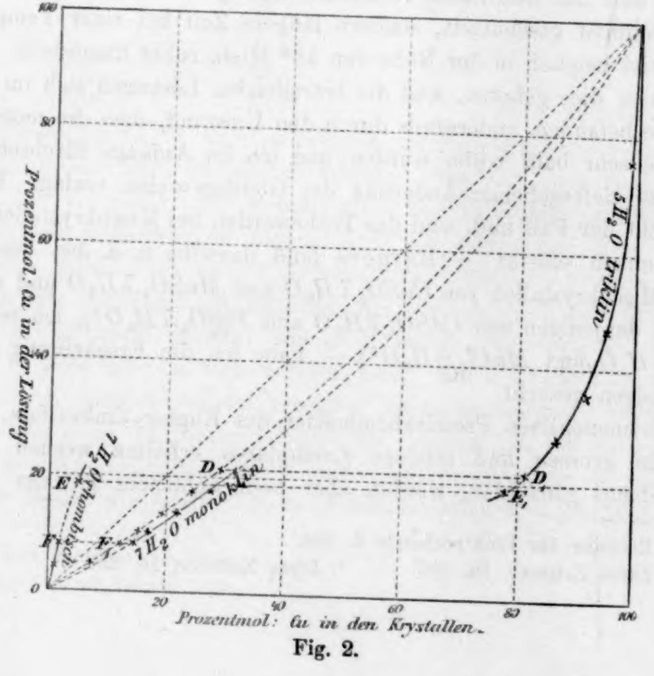

Prozentmol: Cu in der Lösung
Prozentmol: Cu in den Krystallen.
5 H₂O triklin
7 H₂O rhombisch
7 H₂O monoklin
D
E
F
D₁
E₁
0
20
40
60
80
100

Fig. 2.

Verkupfern der Platinschale zu entgehen, arbeitete ich in einer Silberschale, wie ich schon anderweitig[1]) mitgeteilt habe.

Die erhaltenen Zahlen sind in der vorstehenden Tabelle, sowie in die beiden dazugehörigen Figuren 1 und 2 eingetragen. Fig. 1 stellt in der früher (Teil I dieser Abhandlung) von mir beschriebenen Weise die Zusammensetzung der konzentrierten Lösungen (Löslichkeitsisothermen), Fig. 2 die Beziehung zwischen Lösung und Krystallen (Verhältnisisothermen) vor. In Fig. 1 ist ein drittes Koordinatensystem gezeichnet, das den Gehalt der verschiedenen Lösungen an Prozentmolekülen $CuSO_4$ (auf 100 Mol. wasserfreies Salz) angiebt. Die labilen Teile, sowie eine der Linien für die monoklinen Krystalle in Fig. 2, von welcher später die Rede sein wird, sind gestrichelt. Prozentmol. *Cu* bedeutet immer die Zahl der Atome *Cu* auf 100 Metallatomen, oder die der Mol. $CuSO_4$ auf 100 Mol. Salz, als wasserfrei berechnet etc. Mol. *Cu* auf 100 Mol. H_2O heisst in derselben Weise die Zahl der Mol. $CuSO_4$ auf 100 Mol. H_2O; also enthält z. B. die Lösung des Nr. 3 2·19 Mol. $CuSO_4$ und 0·71 Mol. $ZnSO_4$ auf 100 Mol. H_2O.

Aus den Ergebnissen dieser Bestimmungen ist noch folgendes hervorzuheben:

Zu den mit Sternchen versehenen Analysen habe ich Lösung und Krystalle nicht geschüttelt, sondern längere Zeit bei einer Temperatur, die so viel möglich in der Nähe von 18° blieb, ruhig hingestellt. Einesteils schien dies geboten, weil die betreffenden Lösungen sich im labilen Zustande befanden, andernteils durch den Umstand, dass die monoklinen Krystalle sehr bald trübe wurden und ich im Anfange fürchtete, dass hier eine tiefergehende Änderung des Gleichgewichts vorlag. Dies ist aber nicht der Fall und, weil das Trübewerden bei Mischkrystallen öfters vorzukommen scheint — Retgers fand dasselbe u. a. bei den monoklinen Mischkrystallen von $CuSO_4.7H_2O$ und $MnSO_4.7H_2O$ und namentlich bei denjenigen von $CdSO_4.7H_2O$ und $FeSO_4.7H_2O$[2]), ich selbst bei $CoCl_2.6H_2O$ und $MnCl_2.6H_2O$[3]) — habe ich die Erscheinung genauer zu verfolgen gesucht.

Die monoklinen Pseudorhomboëder des Kupfer-Zinksulfats, welche leicht in grossen und schönen Exemplaren erhalten werden können, sind anfangs ganz klar, werden aber beim Schütteln mit der Lösung,

---

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie **3**, 230.

[2]) Diese Zeitschr. **16**, 596. [3]) Diese Zeitschr. **16**, 253.

aus welcher sie entstanden sind, oder bei Temperaturerhöhung bald trübe — so dass es den Anschein hatte, als ob sie labil wären. Die Änderung scheint aber nicht weiter vorzugehen, die Krystalle behalten ihre Form und die Trübung verschwindet allmählich. Die mikroskopische Untersuchung ergiebt, dass die Oberfläche der trübegewordenen Krystalle im Anfange rauh und angegriffen, nach einiger Zeit jedoch wieder glatt ist. Der Vorgang scheint dabei nach innen fortgeschritten zu sein, denn es zeigen sich der Oberfläche parallele, scheinbar sehr einschlussreiche, mehr oder weniger tiefgelegene Schichten. Die Zusammensetzung der Krystalle scheint sich nicht weiter zu ändern, als dass ein Teil des Zinksulfats durch Kupfersulfat ersetzt wird. Der Kupfergehalt steigt allmählich, wie die folgenden Analysen zeigen:

	Kupfergehalt	Zinkgehalt
Nach kurzer Zeit	3·87 %	19·03 %
Nach längerer Zeit	4·44 %	18·25 %

Auch die Zusammensetzung der mit den veränderten Krystallen im Gleichgewicht stehenden Lösung ist fast dieselbe geblieben, d. h. Zahl und Grösse der Krystalle bleibt ungefähr gleich. Dass endlich die Änderung nicht etwa in Aufnahme oder Verlust von Schwefelsäure oder Wasser besteht, zeigt folgende Analyse eines derartigen Salzes, nachdem es längere Zeit mit der Lösung gestanden hatte:

	Berechnet aus *Cu* für $CuSO_4 7 H_2O + ZnSO_4 7 H_2O$	Gefunden
Cu	6·38	—
Zn	16·13	16·38
SO_4	33·51	33·48
H_2O	43·97	44·20 (Verlust bei 260°)

Merkwürdig ist es, dass namentlich die monoklinen Pseudorhomboëder an diesem Übel zu leiden scheinen, weshalb man geneigt sein möchte, mit Retgers[1]) an Wasserverlust und Übergang in niedrigeren Hydraten zu denken. Die obigen Analysen bestätigen diese Ansicht nicht, aber geben auch keinen Anlass zu einer anderen Erklärung. Die Zunahme des Kupfergehalts bereitete mir insofern noch eine Schwierigkeit, dass ich nicht wusste, welche Krystalle eigentlich als mit der Lösung in Gleichgewicht anzunehmen sind. Am wahrscheinlichsten erachte ich es, dass die zuletzt erreichte Zusammensetzung, welche sich weiter nicht mehr zu ändern scheint, die richtige ist: ich habe deshalb Lösung und Krystalle längere Zeit stehen lassen, bevor ich sie schüttelte. In Figur 2 ist die ursprüngliche Zusammensetzung angegeben durch

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 596.

eine gestrichelte Linie, und auch in die Tabelle sind die beiden Zahlen eingetragen.

Wenn man die Analysen miteinander vergleicht, so ist es ersichtlich, dass bei gehöriger Vorsicht auch Lösungen, welche nur einige Zeit mit den Krystallen gestanden haben, annähernd richtige Resultate geben können, obwohl dieselben natürlich nicht so genau sind wie die nach dem Schütteln erhaltenen (man vergl. namentlich die Analysen 14, 15, 16).

Die durch einen Rand umschlossenen Zahlen gelten für den Fall, dass die Lösung mit zwei Arten von Mischkrystallen in Gleichgewicht ist (drei Phasen bei konstantem Druck und bei 18°). Es giebt drei solche Gleichgewichte; zwei stabile: monoklin-triklin-Lösung (Punkt D) und monoklin-rhombisch-Lösung (Punkt F) — ein labiles: triklin-rhombisch-Lösung (Punkt E), wie aus Fig. 1 ersichtlich. Die gestrichelten Linien DD_1, FF_1 und EE_1 in Fig. 2 haben dieselbe Bedeutung wie die genannten Punkte.

Um die stabilen Gleichgewichtszustände zu erhalten, verfuhr ich wie folgt: Eine Lösung, welche ungefähr die richtige Zusammensetzung hatte, wurde eingedampft und die Krystallisation der beiden zu erwartenden festen Phasen eingeleitet. Nach längerem Stehen — damit die monoklinen Krystalle die richtige Zusammensetzung erhielten — wurde geschüttelt und eine Probe der Lösung zur Analyse genommen. Der Rest der Lösung wurde ein wenig eingeengt, in zwei Teile geteilt und in jedem dieser beiden Teile durch Impfen die Ausscheidung einer der festen Phasen hervorgerufen; zuletzt wurde die Zusammensetzung derselben ermittelt. Auch das labile Gleichgewicht ist nicht besonders schwierig herzustellen, wenn man nur von der richtigen Lösung ausgeht[1], dieselbe noch warm in einen reinen Kolben filtriert, mit Watte verstopft und nach dem Abkühlen unter momentaner Lüftung des Wattpfropfens ein Paar kleine Krystalle von gewöhnlichem Kupfer- und Zinkvitriol einwirft. Die so zu erhaltenden Krystalle von der Form des Zinkvitriols sind relativ so kupferreich, dass sie deutlich blassblau aussehen und fast 5 Prozentmoleküle $CuSO_4.7H_2O$ enthalten — im trockenen Zustande scheinen dieselben beständig zu sein. Die von der Form des Kupfervitriols wachsen sehr langsam und bleiben klein — eine Bemerkung, welche auch allgemein zutreffend ist, wenn die triklinen Krystalle mehr als etwa 7 % Mol. $ZnSO_4.5H_2O$ enthalten. Die Mutterlauge giebt natürlich — aber doch verhältnismässig langsam — Pseudorhomboëder mit

[1] Man bereite dieselbe durch Lösen von 225 g Zinkvitriol und 47·5 g Kupfervitriol in 160 g Wasser.

etwa 26 Prozentmolekülen *Cu*, namentlich beim Impfen mit einer Spur Eisenvitriol.

Von den labilen reinen Hydraten ist das monokline $ZnSO_4.7H_2O$[1]) ziemlich leicht herzustellen, das monokline $CuSO_4.7H_2O$ sehr schwierig; dennoch ist es Lecoq de Boisbaudran[2]) gelungen. Von dem erstgenannten Salze habe ich die Löslichkeit bestimmt (Punkt *B*, Fig. 1, Analyse 19); von dem Kupfersalze ist es mir nicht gelungen. Ich habe dennoch die Linie *BFD* (Fig. 1), welche fast eine Gerade ist, verlängert und durch Extrapolation den Punkt *G* bekommen, weil es ja möglich ist, das reine Heptahydrat des Kupfers darzustellen. Deshalb sind auch die Linien für „monoklin" in Fig. 2 ausgezogen[3]). Das trikline $ZnSO_4.5H_2O$ und das rhombische $CuSO_4.7H_2O$ hat Lecoq de Boisbaudran, obwohl er offenbar mit der grössten Sorgfalt gearbeitet hat, nicht herstellen können. Wie Fig. 1 zeigt, werden die Linien *ADE* und *CFE* über den Punkt *E* hinaus jedenfalls sehr labile Zustände vorstellen und werden die zuletztgenannten Hydrate jedenfalls sehr löslich sein. Deshalb habe ich *ADE* und *CFE* (und die übereinstimmenden Linien in Fig. 2) nicht weiter zu verlängern gesucht, und schien es mir nicht lohnend — auch abgesehen von Lecoqs Erfahrungen — weitere Versuche über die reinen Hydrate anzustellen.

Die Grenzen der stabilen Mischkrystalle und der gesättigten Lösungen derselben in Prozentmolekülen *Cu* sind nach meinen Beobachtungen:

	Rhombisch	Monoklin	Triklin
Lösung	0—8·36	8·36—21·5	21·5—100
Krystalle	0—1·97	14·9 —31·9[4])	82·8—100

während Retgers — dessen Versuche mehr einen orientierenden Charakter hatten — fand:

Krystalle	0—2·34	16·8 —34·6	92·1—100

Giebt man nur acht auf die rhombischen und triklinen Krystalle und betrachtet also für einen Augenblick die monoklinen als nicht bestehend, so würden sich die Grenzen folgendermassen gestalten:

	Rhombisch	Triklin
Lösung	0—19·2	19·2—100
Krystalle	0—5·01	77·9—100

[1]) Schröder, Lieb. Ann. **109**, 51 (1859); Lecoq de Boisbaudran, Ann. chim. phys. (4) **18**, 266 (1869).

[2]) Lecoq de Boisbaudran, l. c. pag. 255.

[3]) Die labilen Teile sind nur hypothetisch; vielleicht schneiden die Linien die Diagonale. [4]) Man vergl. Anm. [3]) auf Seite 62.

Aus Bakhuis Roozebooms Untersuchungen „Über die Löslichkeit von Mischkrystallen"[1]) geht hervor, dass beim Gleichgewicht von zwei Arten derselben mit der gemeinschaftlichen Lösung zwei verschiedene Fälle möglich sind. Nennen wir den Prozentgehalt an einem von den zwei Bestandteilen (als wasserfrei berechnet) in der Lösung p, in den Mischkrystallen der einen Art q, in denjenigen der anderen Art r, so kann namentlich:

1. p zwischen q und r liegen, also $r < p < q$ oder $q < p < r$ sein;
2. p kleiner als q und r oder grösser als q und r sein, also $p < q$ und $p < r$, oder $p > q$ und $p > r$.

In dem sub 1 genannten Fall wird die Lösung beim Eindampfen in ein Gemisch der beiden festen Substanzen verwandelt werden. Die Zusammensetzung der Lösung bleibt dabei konstant.

In dem sub 2 genannten Fall kann die Lösung zwar mit den beiden Arten von Mischkrystallen im Gleichgewicht sein; beim Eindampfen muss aber eine der festen Phasen in die andere übergehen und wird also vollständig verschwinden können. Die Zusammensetzung der Lösung bleibt dabei nur so lange konstant, bis diese Umwandlung sich vollzogen hat. Bakhuis Roozeboom hat schon damals aus den vorhandenen Beobachtungen abgeleitet, dass bei den Sulfaten von *Zn* und *Cu* (d. h. bei den von Rammelsberg untersuchten monoklinen und triklinen Krystallen) wahrscheinlich der sub 2 genannte Fall eintreten würde, und diese Voraussetzung habe ich durchaus bestätigt gefunden. Ein Blick auf Fig. 2 zeigt nämlich, dass die Verhältnisisothermen für die monoklinen und triklinen Mischkrystalle beide rechts von der Diagonale (Linie gleicher Zusammensetzung) liegen, also die Krystalle fortwährend mehr *Cu* enthalten als die gesättigte Lösung, dass bei den rhombischen dagegen der umgekehrte Fall eintritt. Die Gleichgewichte rhombisch-monoklin und rhombisch-triklin gehören also zu dem ersten der beiden möglichen Fälle, während monoklin-triklin zu dem zweiten gerechnet werden muss.

Hieraus geht weiter hervor, dass beim isothermen Eindampfen die Zusammensetzung der nacheinander auftretenden triklinen Krystalle sich nach der Linksseite verschieben muss, ebenso die der monoklinen Pseudorhomboëder; während die der rhombischen sich nach der anderen Seite bewegt, weil die Lösung kupferreicher ist als die zugehörigen Krystalle, und das Kupfer sich also beim Eindampfen in die Lösung anhäuft.

Im grossen Ganzen kann man die drei folgenden Fälle unterscheiden:

---

[1]) Diese Zeitschr. 8, 504; namentlich Seite 524—529.

1. Bringt man Lösungen von 21·5—100% Mol. *Cu* zur Krystallisation, so scheiden sich zuerst trikline Krystalle aus, die nur wenig Zink enthalten und nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisieren fast reines $CuSO_4.5H_2O$ liefern werden; nur ist die Quantität derselben bei relativ kupferarmen Lösungen sehr gering. Beim weiteren Verdunsten verschwinden die noch vorhandenen triklinen Krystalle gänzlich oder teilweise — je nach ihrer Quantität — und gehen in Pseudorhomboëder über. Ist diese Umsetzung vollendet, so verhält sich die Lösung wie sub 2.

2. Lösungen von 8·4—21·5% Mol. *Cu* geben Pseudorhomboëder, deren Zusammensetzung nur wenig von derjenigen der Lösung abweicht (in Fig. 2 entfernt sich die Isotherme für monoklin nur wenig von der Diagonale). Lösung und Krystalle werden bei weiterem Wasserverlust immer kupferarmer und trocknen schliesslich zu einem Gemisch von rhombischen und monoklinen Mischkrystallen aus.

3. Lösungen von 0—8·4% Mol. *Cu* liefern rhombische Mischkrystalle, aus denen durch Umkrystallisieren wieder fast reiner Zinkvitriol gewonnen werden kann. Bei fortgesetzter Verdampfung trocknen die Lösungen aus, wie sub 2.

Die Geschichte der isomorphen Sulfate ist in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten beschrieben worden, und auch über die Isomorphie der einzelnen Salzpaare hat Retgers[1]) ausführliche historische Mitteilungen gemacht. Ich möchte also hier auf diesen Gegenstand nicht weiter eingehen; nur will ich zeigen, dass die genaue Kenntnis der Verhältnisse beim Salzpaar $ZnSO_4$-$CuSO_4$ auch in dieser Hinsicht noch nähere Aufschlüsse giebt, namentlich über die unwillkürlich sich aufdrängende Frage: Woher kommt es, dass man früher wiederholt Verbindungen nach einfachen Molekularverhältnissen fand, wo es keine giebt?

Teilweise könnte dies ein Spiel des Zufalls sein, teilweise auch eine vorgefasste Meinung, welche es gestattete, die Abweichung der durch die Analyse gelieferten Zahlen von den berechneten und voneinander als Versuchsfehler zu deuten. Bisweilen ist die genaue Übereinstimmung auch nur ein schöner Schein. So schreibt Vohl[2]), der die gemischten Sulfate „gepaarte Verbindungen" nennt, über die Krystalle, welche er aus einer Mischung von Bittersalz und Kupfervitriol erhielt (Zink-Kupfervitriol hat er nicht untersucht):

---

[1]) Diese Zeitschrift **15**, 548—578 und **16**, 577—588; über Zink-Kupfersulfat namentlich: **15**, 571—578.

[2]) Lieb. Ann. **94**, 73 (1855).

„Die Formel des Salzes ist $CuO.SO_3 + MgO.SO_3 + 14 HO$, welche aus nachstehender prozentischer Zusammensetzung berechnet wurde: etc.“

Man sollte meinen, nun käme eine Analyse. Die in drei Dezimalen mitgeteilten Zahlen stimmen aber genau mit der Zusammensetzung der genannten Verbindung nach den damals gebräuchlichen Äquivalentzahlen[1]) berechnet. Eine derartige Übereinstimmung ist bei irgend einer Analyse doch wohl nicht anzunehmen, namentlich wenn die analysierte Substanz nur eine Mischung ist.

Wo aber die Autoren genau beschreiben, was sie beobachtet haben, sind die Resultate leicht zu deuten:

Die triklinen Krystalle sind sehr kupferreich, und eine Lösung von etwa 30 Prozentmolekülen Kupfer giebt noch Krystalle von etwa 90 Prozentmolekülen, während die rhombischen Krystalle dem reinen Zinkvitriol sehr ähnlich sind und (aus stabilen Lösungen bereitet) nur bis zu 2 % Kupfer enthalten. Daher hat man bis auf Retgers die rhombischen Mischkrystalle übersehen und sie für reinen Zinkvitriol gehalten. Und Lefort[2]) teilt mit, dass, wenn man gleiche Moleküle $ZnSO_4$ und $CuSO_4$ löst und eindampft, zwei Drittel des Kupfervitriols sich zuerst absetzen: er hat also auch die kupferreichen Mischkrystalle für $CuSO_4.5H_2O$ gehalten.

Die Pseudorhomboëder aber, welche fast dieselbe Zusammensetzung haben als die Lösungen, aus welchen sie krystallisieren und (stabil) auf 1 Atom Kupfer von 2—7 Atome Zink enthalten, können ohne genaue Untersuchung leicht mit Verbindungen nach festen Verhältnissen verwechselt werden. So findet Lefort[2]) für den kyprischen Vitriol, der damals ein Handelsprodukt war und hauptsächlich aus $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ bestand, ungefähr die Zusammensetzung: $CuSO_4 + 3ZnSO_4 + 28H_2O$. Er löst die beiden Salze in dem durch diese Formel geforderten Verhältnis auf und erhält wirklich monokline Krystalle, welche in Habitus und Zusammensetzung dem kyprischen Vitriol sehr ähnlich sind (doch findet er richtig etwas mehr Kupfer). Daher nimmt er für den kyprischen Vitriol die obengenannte Formel an. Von Hauer[3]) dagegen analysiert ein Salz, das ungefähr aus $CuSO_4 + 2ZnSO_4 + 21H_2O$ besteht, weil er zufällig eine Lösung von Zinkvitriol in gesättigter Kupfervitriollösung zur Krystallisation bringt. Ein derartiger Versuch ergab mir monokline Krystalle mit 34·1 Prozentmolekülen Cu.

---

[1]) $Mg = 12{\cdot}360$; $Cu = 31{\cdot}648$; $S = 16{\cdot}060$; $O = 8$.

[2]) Ann. chim. phys. **23**, 95 (1848).

[3]) Pogg. Ann. **125**, 635 (1865).

Die Löslichkeit in jeder Mischungsreihe ist also im allgemeinen, ebenso wie die anderen physikalischen Eigenschaften, eine kontinuierliche, sei es auch oft komplizierte Funktion von der Löslichkeit der beiden reinen Bestandteile. Durch geeignete Anwendung dieser Regel können die bei isodimorphen Substanzen immer vorkommenden Unterbrechungen in der Reihe der stabilen Mischkrystalle genügend erklärt werden.

Die verschiedenen Sulfate der Magnesiumreihe können rhombisch mit $7H_2O$, monoklin mit $7H_2O$ und triklin mit $5H_2O$ — sei es rein oder in Mischkrystallen — auftreten. Sehr wahrscheinlich ist das für alle richtig und würde eine genauere Untersuchung die Zahl dieser Hydrate als noch erweiterungsfähig erscheinen lassen (es sind Hydrate mit 1, 2, 3, 4 und $6H_2O$ bekannt). In jedem besonderen Falle ist jedoch die Reihenfolge der Stabilität nicht dieselbe, und es kann unmöglich oder fast unmöglich sein die Lösungen genügend konzentriert zu machen um ein bestimmtes Hydrat herzustellen; man kennt dasselbe dann nur aus Mischkrystallen.

Es ist daher nach meiner Ansicht nicht gestattet, das meist stabile Hydrat als eine bevorzugte Form aufzufassen und dasselbe für die eigentliche Verbindung zu erklären — wie das strukturtheoretischen Ansichten zu Liebe oft geschieht[1] — denn genügend konzentrierte Lösungen können auch andere Hydrate absetzen und thun dies oft spontan, sonst würde man die meisten der bekannten labilen Hydrate gar nicht aufgefunden haben.

Auch in der Mineralogie — für komplizierte Fälle von Isomorphismus, wie sie bei den Dolomiten und Feldspaten vorkommen — wäre es vielleicht lohnend eine Untersuchung nach Löslichkeit oder Schmelzpunkt (z. B. mit dem Thermoelement von Le Chatelier) bei verschiedenen Mischungen bekannter Zusammensetzung anzustellen, denn eine genauere Kenntnis derselben Art wie die bei Kupfer-Zinksulfat erhaltene wäre in jeder Hinsicht sehr wünschenswert.

[1] Man vergl. z. B. Salzer, Ann. der Chemie **233**, 1. — Werner, Zeitschr. für anorg. Chemie **3**, 267; Diese Zeitschr. **12**, 35.

Delft, im November 1896.

Zur Ermittlung der Siedepunktserhöhung zwecks Molekulargewichts-Bestimmungen.

Von

Paul Fuchs.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Fundamentale Bestimmungen an Quecksilberthermometern erforderten bei gewissen Untersuchungen in höheren Temperaturen eine möglichst gleiche und andauernde Konstanz der für den Versuch eingestellten Wärme. Ein für diesen Zweck geeignetes Instrument schien der von E. Beckmann[1]) neuerdings empfohlene Apparat mit Porzellandampfmantel zu sein; leider hat derselbe in der im Handel erhältlichen Form einige Übelstände, welche für gewisse Umstände seine Anwendung ausschliessen.

Im nachstehenden ist eine von mir seit längerem angewandte, modifizierte Konstruktion des Beckmannschen Siedeapparates beschrieben, welche sich durch Innehalten der Konstanz der Temperatur, durch Stabilität — der Apparat ist in sich selbst befestigt und erfordert keine Stative und Brenner, deren Standpunkt willkürlich verändert werden kann — und durch schnelles Funktionieren in Bezug auf Vorwärmung des Dampfmantels u. s. w. auszeichnet.

Der Asbestheizkasten des Beckmannschen Apparates erleidet während des Erhitzens, wie voraussehbar, mancherlei Veränderungen; namentlich sinkt das ganze System. Hat man nun ein Ablesefernrohr, welches ein kleines Gesichtsfeld hat, einmal auf den Quecksilberfaden eingestellt, so kann man sicher sein, dass derselbe mit der Länge der Zeit aus dem Felde verschwindet und ein neues, immerhin lästiges und zeitraubendes Einstellen notwendig macht. Zudem wird Asbest auch bald brüchig und nicht mehr verwendbar. Dieser Teil musste also ausgeschlossen werden.

Der Porzellan-Dampfmantel absorbiert beträchtliche Wärmemengen und gebraucht bedeutende Zeiträume, ehe derselbe auf die für die ein-

---

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 4.

gefüllte Substanz zu deren Sieden nötige Temperatur gebracht wird; ich griff deshalb zu den metallenen Dampfmänteln wieder zurück, und zwar mit Erfolg. Sorgt man für genügende Politur der Aussenwände, und sind die Dimensionen richtige und den Verhältnissen des Siederohres angepasste, so wird die Temperatur ebenso konstant gehalten, wie die in den aus schlechten Wärmeleitern hergestellten Apparaten.

Das alte Siedegefäss hat auch in der Befestigung des Thermometers und in der Art der aus dem Kühler zurückfliessenden Substanz seine Übelstände.

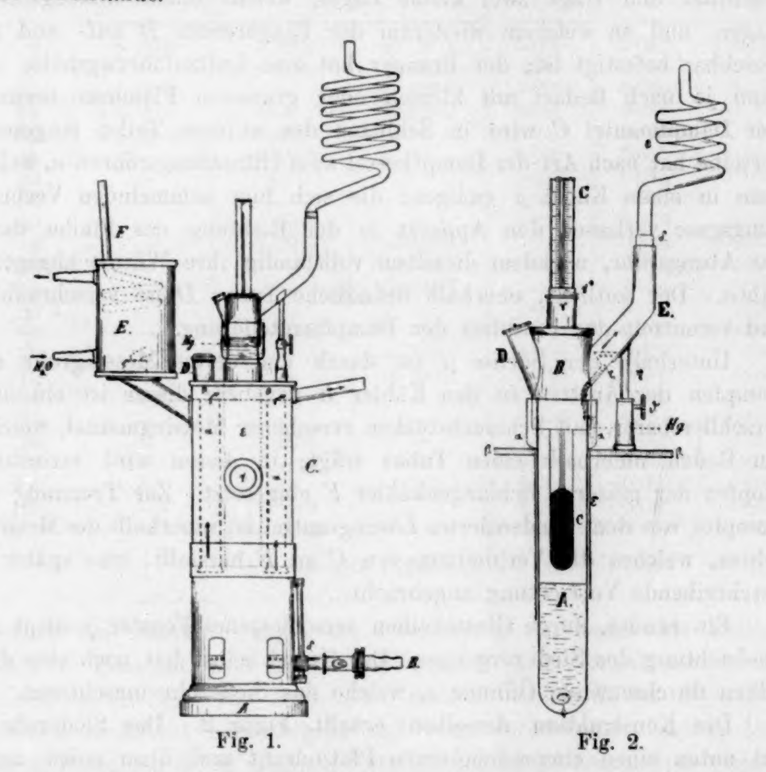


Fig. 1. Fig. 2.

Kork als Befestigungsmittel für das Thermometer schien bedenklich, und Gummistopfen erleiden chemische Umwandlungen, werden von gewissen Substanzen gelöst und sind somit ebenfalls keine unveränderliche, vollständig ausser Betracht zu setzende Grösse.

Ich habe mancherlei Befestigungen versucht, das Thermometer in das Siedegefäss einschleifen lassen u. s. w., und bin schliesslich zu einem brauchbaren Quecksilberverschluss gekommen, der vorerwähnte Übelstände nicht zeigte. Die anfangs gehegte Befürchtung, das Quecksilber

möchte in höheren Temperaturen verdampfen, hat sich als grundlos herausgestellt. Selbst in Temperaturen bis zu $+310^0$ war nichts auffälliges zu bemerken, da der Verschluss ausserhalb der heissen Dämpfe liegt.

Der Apparat setzt sich folgendermassen zusammen (siehe Fig. 1, dieselben sind in $^5/_6$ der natürlichen Grösse gezeichnet):

Auf einem schweren, metallenen Fusse A ist ein Messingmantel befestigt, welcher ringsherum mit länglichen Schlitzen zur Hinzuführung von Luft versehen ist. Derselbe ist an einer Stelle der Länge nach geschlitzt und trägt zwei kleine Lager, welche einen Messingstab S tragen, und an welchem wiederum der Ringbrenner B auf- und abschiebbar befestigt ist; der Brenner hat eine Luftzuführungshülse und kann je nach Bedarf mit kleinen oder grösseren Flammen brennen. Der Dampfmantel C wird in Schlitzen des unteren Teiles eingesetzt; derselbe hat nach Art der Dampfkessel zwei Hitzeabzugsröhren α, welche oben in einen Kanal β endigen; die sich hier sammelnden Verbrennungsgase verlassen den Apparat in der Richtung des Pfeiles durch das Abzugsrohr, nachdem dieselben vollständig ihre Wärme abgegeben haben. Der seitliche, oberhalb befindliche Tubus D ist verschraubbar und vermittelt das Einfüllen der Dampfmantellösung.

Unterhalb der Büchse β ist durch ein weites Messingrohr den Dämpfen der Austritt in den Kühler E gegeben; dieser ist ein oben verschliessbarer, mit Schlauchstücken versehener Messingmantel, welcher am Boden innerhalb einen Tubus trägt; in diesen wird vermittelst Stopfen der gläserne Schlangenkühler F eingesetzt. Zur Trennung des Dampfes von dem kondensierten Lösungsmittel ist innerhalb des Messingrohres, welches die Verbindung von C zu E herstellt, eine später zu beschreibende Vorrichtung angebracht.

Ein rundes, durch Glasscheiben verschlossenes Fenster γ dient zur Beobachtung des Siedevorganges. Der Kessel selbst hat noch eine denselben durchsetzende Öffnung ε, welche das Siederohr umschliesst.

Die Konstruktion desselben erhellt Figur 2. Das Siederohr A hat unten einen eingeschmolzenen Platindraht und oben einen angeschmolzenen Kragen α. Vermittelst dieses wird das Siederohr in den Raum ε hineingesetzt, oben auf dem Büchsendeckel β aufruhend. Der Kropf α dient fernerhin zum Abschluss mit Quecksilber.

Die Befestigung des Rückflusskühlers und des Thermometers geschieht durch ein stählernes Rohr B. Dasselbe trägt oben ein etwas konisches Messingröhrchen γ. Durch diese Öffnung wird das Thermometer C gesteckt und vermittelst eines Gummischlauchstückchens γ^1 befestigt; vermöge der konischen Gestalt von γ kann das Lösungsmittel

Beobachtungs-Ergebnisse.

Gemessen mit einem metastatischen Thermometer Nr. 8571 aus Jenaer Glas 16III, bis zur Skaleneinschmelzung in Dampf; der Skalenwert unter Berücksichtigung des Kapillarkalibers ermittelt, Korrektion für die variablen Füllungen in Bezug auf Gradwert der Differenzmengen halber jedoch vernachlässigt.

Zeit in Minuten	Dampfmantel			Siedegefäss:		
	1. H_2O	2. H_2O	3. $C_6H_5NH_2$	1[1]. C_6H_6	2[1]. $H_2O + NaCl$	3[1]. $C_6H_5NH_2$
				+ 79·65	+ 100·75	+ 183·72
0′	+ 99·6	+ 99·8°	+ 183·7	0·000	0·080	0·070
5	—	+ 99·8	+ 183·6	0·000	0·050	0·060
10	+ 99·6	—	+ 183·7	0·000	0·070	0·060
15	+ 99·6	—	+ 183·7	0·010	0·090	0·060
20	+ 99·6	—	—	0·010	0·040	0·050
25	—	+ 99·8	—	0·020	0·055	0·050
30	—	—	—	0·020	0·045	0·050
35	—	—	—	0·020	0·055	0·030
40	—	+ 99·8	—	0·020	0·050	0·040
45	—	+ 99·8	+ 183·7	0·010	0·070	0·030
50	—	—	+ 183·7	0·000	0·000	0·020
55	—	—	+ 183·7	0·040	0·010	0·020
60	—	—	—	0·040	0·040	0·030
65	—	+ 99·8	—	0·030	0·005	0·040
70	—	—	+ 183·7	0·030	0·010	0·040
75	—	—	+ 183·7	0·040	0·000	0·040
80	+ 99·6	—	—	0·030	0·000	0·050
85	—	—	—	0·020	0·010	0·000
90	—	+ 99·8	—	0·020	0·005	0·000
95	—	—	—	0·000	0·000	0·050
100	—	—	+ 183·7	0·020	—0·080	0·070
105	—	+ 99·8	—	0·010	—0·085	0·090
110	—	+ 99·8	—	0·020	—0·085	0·080
			Grösste Differenz:	+ 0·040	+ 0·085	+ 0·090

niemals den Schlauch berühren; eventuell kann, wenn das Thermometer C konstant zum Apparat gebraucht wird, eingekittet werden. An der einen Seite von B befindet sich ein weiter Tubus D, welcher ziemlich senkrecht heruntergeht und oben verschlossen werden kann. Durch denselben ist es möglich, feste Körper oder Flüssigkeiten während des Siedeprozesses einzuführen.

Auf der anderen Seite ist ein gebogenes Rohr E angebracht, welches oben, durch ein Stückchen Schlauch δ gedichtet, den gläsernen Kühler ε trägt.

Bei den gewöhnlichen Siederöhren ist einer der Hauptfehler das stossweise Zurückfliessen der kondensierten Substanz in die Siederöhre.

[1]) Siedepunkte für 760·5 mm.

Bei empfindlichen Thermometern, deren Kapillaren kleine Teilungen machen (wie bei den meisten metastatischen Instrumenten), kann man beobachten, wie der Faden in demselben Intervall als das Zurückfliessen vor sich geht, hin- und herwandert und eine Ablesung erschwert oder unmöglich macht.

Ich habe deshalb in dem weiten Rohre E ein Trichterchen ϱ mit Abflussrohr anbringen lassen, um den flüssigen Anteil ruhig an den Wänden des Siedegefässes nach unten gelangen zu lassen; der aufsteigende Dampf umspült den Trichter, welcher mit Löchern zum Durchlass desselben versehen ist. Diese gleiche Vorrichtung ist bei dem Kühler E aus Fig. 1 angebracht.

Auf den Deckel β ist noch ein Säulchen mit Schraube ϑ befestigt, welche einen an Kühler E befindlichen Messingstab η aufnimmt und in jede erforderliche Höhe einzustellen gestattet.

Ein tadellos funktionierender Apparat wurde mir von der Firma Max Kaehler & Martini, Berlin W., geliefert, welche auch den Vertrieb desselben übernommen hat.

Beiträge zur Konstitution der Salzlösungen.

Von

H. Ley.

(Erste Mitteilung.)

In folgendem sei kurz über begonnene Versuche berichtet, welche der Frage nach der Konstitution der Salzlösungen auf experimentellem Wege näher treten sollen. Die Versuche, welche noch auf eine grössere Anzahl von Salzen ausgedehnt werden sollen, beschäftigen sich vorläufig mit Kupferchlorid und mit der bekannten und vielfach studierten Farbenänderung der wässerigen Lösung dieses Salzes unter bestimmten Bedingungen der Temperatur und Konzentration. Der Vorgang besteht bekanntlich darin, dass eine wässerige Lösung von Kupferchlorid ihre in mässigen Verdünnungen intensiv blaue Farbe beim Erwärmen in grün umwandelt. Die entgegengesetzte Farbenänderung geht mit einer konzentrierteren bei gewöhnlicher Temperatur grünen Lösung durch einen Abkühlungsprozess vor sich, indem die grüne Farbe ähnlich wie beim Verdünnen in blau umschlägt.

Man kann sich nun leicht überzeugen, dass bei einer ursprünglich blauen Lösung der Farbenumschlag bei um so niedrigerer Temperatur eintritt, je konzentrierter die Lösung ist. Als z. B. zwei später zu benutzende blaue Lösungen von Kupferchlorid von der Verdünnung $v = 0{\cdot}5$ und $0{\cdot}6$ zusammen erhitzt wurden, zeigte die erstere Lösung bereits bei 35° eine Übergangsfarbe und wurde bei 45° rein grün, während die Lösung von der Verdünnung 0·6 erst bei ca. 60° den rein grünen Farbenton annahm.

Zur Erklärung dieser Veränderung in der Lösung wurde zunächst die Hydrattheorie herangezogen, nach welcher die konzentrierten Lösungen das im festen Zustande wohlbekannte Hydrat $CuCl_2 . 2H_2O$ von angeblich grüner Farbe, die verdünnten Lösungen ein Hydrat $CuCl_2$.

$3H_2O$ von blauer Farbe enthalten sollen, welches Chuard[1]) angeblich isoliert haben will[2]).

Diese Hydrattheorie ist nun schon aus dem Grunde wenig wahrscheinlich, da das krystallisierte und von jeder anhaftenden Feuchtigkeit befreite $CuCl_2.2H_2O$ nicht, wie in allen Handbüchern verbreitet, von grüner, sondern von ausgesprochen blauer, und zwar himmelblauer Farbe ist und im absolut trocknen Zustande eine nur verschwindend geringfügige grüne Nuance aufweist. Jedenfalls ist das reine feste Salz von seiner konzentrierten Lösung hinsichtlich der Farbe aufs schärfste unterschieden. Die rein grüne Farbe der käuflichen Präparate rührt, wie leicht nachzuweisen, von einer oberflächlich kondensierten, grünen Lösung des Salzes her.

Da mir dieses Verhalten auffällig erschien und ich zuerst in der Meinung war, das vorher erwähnte Hydrat mit drei Molekülen Krystallwasser vor mir zu haben, habe ich die Zusammensetzung eines derartigen blauen Kupferchlorids analytisch festgestellt und die Formel $CuCl_2.2H_2O$ aufs genaueste bestätigt gefunden. Die für die Analyse benutzten Präparate wurden aus von Merk bezogenem Kupferchlorid durch zweimaliges Umkrystallisieren und etwa zweitägiges Trocknen über Chlorcalcium gewonnen[3]). Die Analysen solcher Präparate lieferten folgendes:

Ber. für $CuCl_2.2H_2O$		Gefunden:	
Cu:	37.06 %		37.40 %
$2H_2O$:	21.18	21.36	21.12

Mit Berücksichtigung dieser Thatsache besitzt die von Ostwald u. a. vertretene Erklärung des Prozesses der Farbenänderung weit grössere Wahrscheinlichkeit, dass nämlich diese eine Folge der Änderung des Dissociationsgrades und zwar eines Zurückganges der elektrolytischen Dissociation bedeute.

---

[1]) Siehe Dammer, Handbuch II².

[2]) dessen Existenz jedoch noch durch eingehendere Untersuchungen zu beweisen ist; beiläufig dürfte auch ein von Werner (Zeitschr. f. anorg. Chemie 9, 413) aufgeführtes Hydrat $CuCl_2.4H_2O$ fraglich sein.

[3]) Zur Charakteristik des Salzes sei (besonders als Ergänzung mancher widersprechenden Angaben in den Handbüchern) hinzugefügt, dass dasselbe über Schwefelsäure sein Krystallwasser allmählich vollständig (etwa innerhalb acht Tagen) abgiebt; über Chlorcalcium ist es anscheinend unbegrenzt lange, jedenfalls mehrere Monate haltbar, ohne auch nur Spuren von Wasser zu verlieren. Bei ca. 135° (Xylolbad) verliert es die beiden Mol. Wasser etwa innerhalb einer Stunde.

Ich habe versucht, diese Fragen durch Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Kupferchloridlösungen näher zu prüfen, und zwar wurde die äquivalente Leitfähigkeit zweier Lösungen von der ungefähren Verdünnung 0·5 (genau 0·520) und 0·6 (genau 0·6086), in diesen Konzentrationen von blauer Farbe, zwischen den Temperaturen von 18 bis 80° untersucht. Die hierfür benutzte Methode war diejenige von Kohlrausch in der von Ostwald angegebenen Ausführung[1]).

Das benutzte Widerstandsgefäss, welches wegen des geringen Widerstandes eine grosse Kapazität haben musste, besass die von Kohlrausch vorgeschlagene H-Form. Seine Kapazität, welche sich im Laufe der einzelnen Versuche sehr wenig änderte, wurde mittels einer 0·5-norm. *KCl*-Lösung bei 18° bestimmt. Die Temperatur wurde im Widerstandsgefäss selbst abgelesen. Die durch Verdampfung der Flüssigkeit bewirkte Konzentrationsänderung hatte nur einen verschwindenden Einfluss, indem sich die bei 25° ermittelte Leitfähigkeit beim Erhitzen auf ca. 70° und nachherigem Abkühlen bis zur Anfangstemperatur nur sehr wenig geändert hatte. Die Resultate der Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

$v = 0·6086$	
Temperatur	λ
18·7	45·69
24·9	51·22
29·8	55·39
34·8	59·83
39·8	64·30
45·1	68·82
50·1	73·23
55·0	76·85
60·0	81·07 80·77
	Mittel 80·89
65·0	84·39 83·94
	Mittel 84·17
70	87·97 87·46
	Mittel 87·72
75	91·35 90·87
	Mittel 91·11
80	94·42

$v = 0·520$	
Temperatur	λ
17·9	42·43
25·0	47·98
30·0	52·38
35·0	56·34
39·8	60·49 60·49 60,41
	Mittel 60·46
44·9	64·38
49·9	68·26 68·51
	Mittel 68·39
54·8	72·01
60·0	76·28 75·64
65·0	78·62
66·0	79·31
70·0	81·77

[1]) Bei der Ausführung der Messung hat es sich zu gunsten eines ungestörten Arbeitens als zweckmässig erwiesen, das Induktorium in einem evakuierten Exsikkator auf Watte zu stellen. Der gleiche Effekt wird bei nicht evakuiertem Exsikkator erzielt, wenn man letzteren auf drei Stücke eines starkwandigen Gummischlauches stellt. Diese einfache Anordnung haben Herr Max Buchner und ich im Gebrauche sehr zweckmässig gefunden.

Die zugleich ausgeführte hier nicht wiedergegebene graphische Darstellung zeigt das auf den ersten Blick überraschende Resultat, dass nämlich der Verlauf der Kurve ein völlig stetiger ist und sich schwierig auch nur Andeutungen eines Knicks in derselben finden lassen. Dieses Ergebnis stimmt überein mit dem von Isaachsen[1]) gefundenen, dessen Arbeit mir erst im Laufe meiner Untersuchung bekannt wurde. Dieser Autor hat nur eine analytische Darstellung für das Abhängigkeitsverhältnis zwischen Leitfähigkeit und Temperatur gegeben, so dass Details der Messung nicht verglichen werden konnten.

Es ist jenes Ergebnis vielleicht dahin zu deuten, dass in der ursprünglich blauen Lösung sich ein Gleichgewichtszustand zwischen undissociierten $CuCl_2$-Molekülen und ihren Dissociationsprodukten im Sinne der Formeln

$$CuCl_2 \rightleftarrows \overset{+}{Cu} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

und

$$CuCl_2 \rightleftarrows (\overset{+}{Cu}Cl) + Cl$$

herstellt, welcher durch Temperaturerhöhung gleichmässig im Sinne der unteren Pfeile verschoben wird, so dass keine singulären Punkte zum Ausdruck kommen. Aus den Werten der Leitfähigkeit wurden noch folgende Beziehungen abgeleitet: Wenn man den Zuwachs pro Grad Temperatur bestimmt, welchen die Leitfähigkeit in den verschiedenen Intervallen erfährt, so ergiebt sich für die Lösung von der Verdünnung 0·6 folgendes:

Temperatur-Intervall	$\frac{d\lambda}{dT}$	Temperatur-Intervall	$\frac{d\lambda}{dT}$
18·7—24·9	0·90	50·1—55·0	0·74
24·9—29·8	0·85	55·0—60·0	0·81
29·8—34·8	0·89	60·0—65·0	0·66
34·8—39·8	0·89	65·0—70·0	0·71
39·8—45·1	0·85	70·0—75·0	0·68
45·1—50·1	0·88	75·0—80·0	0·66

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt die konzentriertere Lösung. Aus jenen Zahlen geht hervor, dass die Zunahme der Leitfähigkeit bei mittleren Temperaturen bis etwa 50° grösser ist als bei höheren Temperaturen. Die nicht unerheblichen Schwankungen in den Werten für $\frac{d\lambda}{dT}$ dürften nur Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sein, welche hauptsächlich in einem Nichtkonstantbleiben der Temperatur während der Dauer der Messung ihren Grund haben. Auch die graphische Dar-

[1]) Diese Zeitschr. 8, 145.

stellung macht jenes Verhalten wahrscheinlich, indem besonders bei höheren Temperaturen die Kurven ihre konkaven Seiten gegen die x-Axe (Temperaturaxe) wenden.

Unter der Annahme, dass die Temperatur sowohl die Wanderungsgeschwindigkeit, als auch den Dissociationsgrad bei den Elektrolyten beeinflusst, wird es durch obiges Resultat wahrscheinlich gemacht, dass mit steigender Temperatur eine Bildung weniger dissociierten Stoffes eintritt. Es sollen die Versuche mit noch konzentrierteren Lösungen fortgesetzt werden; besonders um zu sehen, ob ein Maximalwert der äquivalenten Leitfähigkeit erreicht wird, wodurch dann das Phänomen der Farbenänderung in direkte Beziehung zu dem Zurückgang der Dissociation gebracht wäre.

Im Anschluss an die Untersuchung wässriger Lösungen soll weiter das Verhalten des Kupferchlorids in anderen Lösungsmitteln untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurden die Lösungen von Kupferchlorid in Alkohol, Aceton, Urethan und Pyridin miteinander verglichen.

Was zunächst die Farbe der Lösungen betrifft, so ist diejenige in Alkohol rein grün, in Aceton gelbgrün, in dünner Schicht gelb, in Urethan gelb, in Pyridin blau, und ist letztere Lösung einer verdünnten wässrigen hinsichtlich der Farbe sowie des Umstandes ähnlich, dass die blaue Farbe der Lösung beim Erwärmen wie bei einer wässrigen Lösung in grün oder grünblau umschlägt. Um weiter in den Zustand der Lösungen einzudringen, wurde versucht, die Molekulargrösse in Alkohol und Aceton festzustellen. In beiden Fällen wurde die Beckmannsche Siedemethode benutzt. Das zu untersuchende Kupferchlorid war bei 136° getrocknet.

a. Lösung in absolutem Alkohol; Konstante desselben 11·5. c bedeutet die in 100 g Lösungsmittel gelöste Menge, Δ die beobachtete Siedepunktserhöhung, M das daraus berechnete Molekulargewicht, dasjenige des Kupferchlorids ist 134.

c	Δ	M
1·701	0·147	133·1
2·696	0·232	133·7
3·614	0·308	134·9
0·7799	0·069	130·0
1·429	0·120	136·9
2·508	0·196	147·1

b. Lösung in Aceton. Es kam über $CaCl_2$ getrocknetes, bei 55·5 bis 55·9° siedendes Aceton in Anwendung; Konstante 16·7.

C	Δ	M
0·4315	0·042	171·6
0·8623	0·074	194·6
0·2591	0·025	173·1
0·5352	0·051	175·3
0·7937	0·068	194·9
0·2170	0·022	164·7
0·4522	0·046	164·2
0·233	0·109	189·0

Aus beiden Bestimmungsreihen geht hervor, dass bei Anwendung sogenannter indifferenten Lösungsmittel der Zustand des gelösten Stoffes in ziemlich erheblichem Grade abhängig zu sein scheint von der Konzentration desselben. Wir müssen auf Grund der Zahlen, besonders bei der Acetonlösung, schliessen, dass mit steigender Konzentration schnell ein Associationsprozess des anorganischen Moleküls in dem organischen Lösungsmittel unter Entstehung polymolekularer Gebilde Platz greift, ein Prozess, der bei wässrigen Lösungen nach den bisherigen Erfahrungen gegenüber dem Dissociationsvorgang zurücktritt. Besonders stark scheint diese Bildung polymolekularer Gebilde von $CuCl_2$ in Aceton zu sein, und scheinen erst in sehr grossen Verdünnungen die einfachen Moleküle existenzfähig zu sein. Weit weniger tritt die Bildung von Doppelmolekülen in der alkoholischen Lösung auf.

Ganz ähnliche Erscheinungen werden bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel von Lithiumchlorid beobachtet, und scheint dieses Verhalten anorganischer Salze in organischen Lösungsmitteln ein nicht vereinzeltes zu sein. Ich gebe an dieser Stelle die für $LiCl$ in Eisessig gefundenen Molekulargrössen, da meine Zahlen mit der von Zanninovich-Tessarin[1]) gemachten Angabe, dass $LiCl$ in Eisessig Doppelmoleküle bilde, nicht ganz übereinstimmen.

Der für die Versuche benutzte Eisessig schmolz bei etwa 16·7°. (Konstante desselben 38·8.)

C	Δ	M
0·369	0·261	54·8
0·637	0·415	59·5
1·04	0·636	63·6

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 255.

C	Δ	M
0·0688	0·052	51·3
0·288	0·211	53·0
0·583	0·395	57·3
0·699	0·451	60·1

Mit steigender Konzentration beobachtet man eine stetige Zunahme des Molekulargewichts, was ebenfalls sehr wahrscheinlich auf einer mit der Konzentration fortschreitenden Bildung von polymolekularer Substanz beruht. Zanninovich-Tessarin findet die Molekulargrösse ziemlich unabhängig von der Konzentration und zwar für:

$c = 0{\cdot}765 : M = 102$, $c = 1{\cdot}266 : M = 107$
$c = 2{\cdot}454 : M = 99{\cdot}2$

Auf eine eventuelle Bildung polymerer Moleküle hat man Rücksicht zu nehmen, wenn es gilt, aus den auf kryoskopischem oder ebullioskopischem Wege ermittelten Molekulargrössen die Ionenzahl zu bestimmen, mit welcher der Stoff in dem betreffenden Lösungsmittel vertreten ist.

Dass bei der alkoholischen und Acetonlösung des Kupferchlorids auch ein Dissociationsvorgang elektrolytischer Art stattfindet, wurde durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit nachgewiesen. Für die Bestimmung der Leitfähigkeit von $CuCl_2$ in absolutem Alkohol und Aceton wurden $^1/_{16}$-norm. Lösungen verwendet und ein Gefäss von geringem Widerstande benutzt. Der Versuch lieferte folgendes:

für Alkohol: $\lambda_{16} : 2{\cdot}16$ — für Aceton: $\lambda_{16} : 6{\cdot}1$

Die Ermittlung des Dissociationsgrades des $CuCl_2$ in Aceton und Alkohol soll Gegenstand weiterer Untersuchungen werden. Die Messung der Acetonlösung wird durch den Umstand erschwert, dass die Leitfähigkeit mit der Zeit sehr beträchtlich zunimmt; mit dem Wachsen der Leitfähigkeit ist gleichzeitig eine Farbenänderung verbunden: die ursprünglich gelbgrüne Farbe geht allmählich (innerhalb einiger Wochen) in gelbbraun über. In welcher Weise das Aceton hier verändert wird, konnte noch nicht ermittelt werden. Die alkoholische Lösung zeigt diese Erscheinung in schwächerem Masse.

Endlich wurde die Pyridinlösung, d. h. eine Lösung von $CuCl_2$ in Pyridin von der Verdünnung 30, auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Letztere erwies sich hier ausserordentlich klein, bei der angegebenen Verdünnung wurde für λ etwa 0·05 gefunden.

Hieraus geht hervor, dass die blaue Farbe der Pyridinlösung nicht auf die Anwesenheit von *Cu*-Ionen zurückzuführen ist, sondern in der Existenz von unzersetzten $CuCl_2$-Pyridinverbindungen ihren Grund haben muss. Gleichzeitig scheint dem Pyridin als Lösungsmittel eine sehr geringe dissociierende Kraft eigen zu sein.

Ich betrachte diese Versuche als vorläufige und hoffe bald über die Fortsetzung derselben berichten zu können.

Würzburg, Chem. Institut der Universität.

Elektromotorische Kraft und Verteilungsgleichgewicht.

Erwiderung.

Von

R. Luther.

(Mit 1 Figur im Text.)

Im Bd. **20,** Heft 1 dieser Zeitschrift erhebt Herr Bucherer mir gegenüber Prioritätsansprüche bezüglich meiner Arbeit „Elektromotorische Kraft und Verteilungsgleichgewicht“ (diese Ztschr. **19,** 529. 1896).

Der einzige Satz, um dessen Priorität es sich handeln kann, der einzige Satz, der sich nämlich bei Herrn Bucherer und bei mir gemeinsam wiederfindet, ist (dem Sinne nach wiedergegeben) der: Die elektromotorische Kraft, welche zur isothermen, umkehrbaren Elektrolyse eines ohne Lösungsmittel krystallisierenden Salzes erforderlich ist, ist unabhängig vom Lösungsmittel.

Die Bedingung, dass das Salz ohne Lösungsmittel krystallisiert, scheint Herr Bucherer für wesentlich zu halten, denn er betont diese Bedingung besonders.

Bei mir erscheint dieser Satz als Spezialfall des allgemeineren: Die zur isothermen reversiblen Elektrolyse gesättigter Lösungen eines und desselben Salzes erforderliche elektromotorische Kraft ist unabhängig vom Lösungsmittel; und dieser Satz wieder als Spezialfall des noch allgemeineren: Steht ein Salz in zwei Phasen (von beliebigem Aggregatzustande) im Verteilungsgleichgewicht, so ist die zur umkehrbaren isothermen Elektrolyse erforderliche elektromotorische Kraft für beide Phasen identisch.

Streng richtig ist nur der letzte Satz. Dass weder der Spezialsatz von Herrn Bucherer streng richtig, noch der meinige bezüglich der gesättigten Lösungen streng realisierbar ist, dass, mit anderen Worten, zwei gesättigte Lösungen desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln im allgemeinen nicht im Verteilungsgleichgewicht stehen, soll weiter unten besonders auseinandergesetzt werden.

Was die Prioritätsfrage betrifft, so kann ich nur anführen, dass meine Arbeit bereits in der ersten Hälfte des Dezember 1895 der

Leipziger philosophischen Fakultät als Doktordissertation vorgelegt wurde, dass ich also beim Niederschreiben derselben unmöglich von den im Januar 1896 erschienenen Abhandlungen Herrn Bucherers Kenntnis haben konnte. Der theoretische Teil meiner Arbeit war übrigens in allen Details schon im September 1894 — wie aus einem Briefwechsel mit Prof. Ostwald hervorgeht — fertig, doch scheute ich mich, ihn ohne jeden experimentellen Beleg zu veröffentlichen, und verlor leider durch fruchtlose Versuche mit Tropfelektroden fast ein Jahr. Dass ich nicht nachträglich die während des Druckes meiner Arbeit erschienenen Abhandlungen Herrn Bucherers erwähnt habe, rührt daher, dass ich sie übersehen habe. In den Beibl. zu Wied. Annalen sind sie nicht besprochen und von selbst wäre ich kaum auf die Vermutung gekommen, gerade in der Chemiker-Zeitung oder der Elektrochemischen Zeitschrift theoretische Originalabhandlungen zu finden. Selbstverständlich gestehe ich Herrn Bucherer bezüglich des einen oben erwähnten Satzes die Priorität der Veröffentlichung im Druck zu.

Weit weniger dagegen kann ich mich mit folgendem Passus der Erwiderung Herrn Bucherers einverstanden erklären: „. . . . . in der Chemiker-Zeitung vom 7. Januar habe ich nicht nur die von Herrn Luther abgeleiteten Gesetzmässigkeiten veröffentlicht, sondern ich habe bereits sämtliche zahlenmässigen Erscheinungen der Elektrolyse, deren Erklärung von den modernen Theorien versucht wurde, auf rein energetischem Wege erklärt, so dass ich längst einen Weg bis zum Ziele verfolgt habe, auf dem Herr Luther infolge seines Gebundenseins an die Nernstsche Theorie der Elektrolyse nur einen kurzen Schritt zu thun vermochte.“

Weder finden sich die von mir abgeleiteten Gesetzmässigkeiten bei Herrn Bucherer wieder, noch kann ich finden, dass Herr Bucherer dem Ziele näher gekommen ist als ich. Am allerwenigsten kann ich die Betrachtungsweise Herrn Bucherers „rein energetisch“ nennen, es sei denn, dass er unter Energetik etwas ganz anderes versteht als ich.

Die Energetik setzt sich meines Erachtens aus den folgenden drei Sätzen zusammen:

1. Ein Perpetuum mobile [1]) erster Art ist unmöglich.
2. Ein Perpetuum mobile zweiter Art ist unmöglich.
3. In einem energiedicht abgeschlossenen System muss trotz etwaiger Veränderungen für jede einzelne Energieart die Summe der Kapazitätsgrössen konstant bleiben. Die Kapazitätsgrösse der Wärme-

[1]) Oder richtiger ein „Automobile“ (nach Vorschlag von Herrn Prof. Ostwald).

energie — die Entropie — macht eine Ausnahme: sie kann zunehmen (Le Chatelier).

Diese Sätze bestehen ganz unabhängig von etwaigen Zustandsgleichungen für gasförmige, gelöste, feste oder flüssige Körper. Sie könnten bestehen, auch wenn die Gasgleichung nicht $p.v = RT$, sondern beliebig anders, $\varphi(p, v, T) = 0$, lauten würde, und wenn z. B. das Faradaysche Gesetz gar nicht oder nur für wässerige Lösungen gelten würde. Die strenge Untersuchung der Konsequenzen, die sich aus der Energetik allein und aus der Energetik unter Hinzuziehung der verschiedenen Spezialgesetze (Boyle-Gay-Lussac-Henry-van't Hoff, Faraday, Arrhenius, Nernst-Ostwald) ergeben, habe ich versucht, so unzweideutig wie möglich zu betonen.

Für den besten Beweis für die Überlegenheit seiner Anschauungsweise hält Herr Bucherer den Nachweis, dass aus seiner Theorie die Abnahme der elektrischen Zersetzungsspannung mit steigendem Alkoholgehalt a priori folgt, während ich diese Thatsache experimentell fand.

Auf Grund seiner Theorie, welche „nur rein energetische Elemente enthält", schliesst nämlich Herr Bucherer: Da im allgemeinen die Elektrolyte in Wasser eine grössere molekulare Löslichkeit besitzen als in Alkohol, und zur Elektrolyse einer gesättigten alkoholischen Lösung dieselbe elektromotorische Kraft erforderlich ist, wie zur gesättigten Lösung desselben Salzes in Wasser, so muss bei gleicher Konzentration die Zersetzungsspannung der alkoholischen Lösung eines Salzes kleiner sein als die der wässerigen. (Ich hoffe, den Sinn richtig wiedergegeben zu haben.)

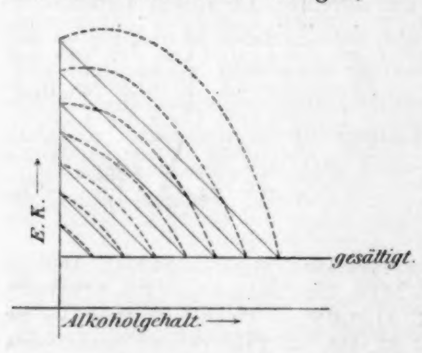
Wie die doch wohl experimentell gefundene Thatsache, dass Salze sich im allgemeinen (aber nicht immer) in Alkohol weniger lösen als in Wasser, einen Bestandteil einer „reinen Energetik" ausmachen kann, ist mir nicht ersichtlich. Weiter ist die Löslichkeit der von mir benutzten Salze zum Teil noch gar nicht untersucht. Wenigstens finde ich in der mir zur Verfügung stehenden Litteratur[1]) über die Löslichkeit von $CdSO_4$ in wässerigem Alkohol überhaupt keine Angaben, ebensowenig über die Löslichkeit von $CuSO_4$, $ZnSO_4$ in 10%, 20%, 30%, 40% Methylalkohol. Ausserdem haben die wenigen Daten, die

[1]) Wagner, Journal f. prakt. Chemie **40**, 448 (1847). — Schiff, Ann. für physik. Chemie **118**, 362 (1861). — Girardin, Ann. chim. phys. (4) **5**, 129 (1865). — Eder, Journal f. prakt. Chemie (2) **17**, 44 (1878). — Brandes, Pogg. Ann. **20**, 588. — Delepine, Journ. Pharm. Chim. **25**, 496. — Timofejew, Compt. rend. **112**, 1223. — Étard, Compt. rend. **114**, 112. — Bodländer, Diese Zeitschr. **7**, 315 (1891). — Lobry de Bruyn, Diese Zeitschr. **10**, 782 (1892).

ich benutzen konnte, einen etwas zweifelhaften Wert, weil keine von den vielen Untersuchungen vom Standpunkt der Gibbsschen Phasenregel ausgeführt ist, so dass es bisher noch nicht genau bekannt ist, ob es sich beim Gleichgewicht zwischen festem Salz und wässerigem Alkohol um ein vollständiges oder unvollständiges Gleichgewicht handelt, ob ein Salz mit geringerem Krystallwassergehalt auftritt oder nicht.

Aber selbst wenn in der That sämtliche Salze in wässerigem Alkohol schwerer löslich wären als in reinem Wasser, so wäre damit noch nicht Herrn Bucherers Behauptung ohne weiteres bewiesen. Für Stoffe, welche sich in der Lösung nicht dissociieren, sind natürlich — wie schon längst experimentell und theoretisch bekannt — zwei Lösungen, deren Konzentrationen die gleichen Bruchteile der Sättigungskonzentrationen ausmachen, auch im Verteilungsgleichgewicht. Wesentlich anders, wenn der gelöste Körper dissociiert ist — auch nichtelektrolytisch.

Da die Gleichungen, welche die Abhängigkeit der Konzentration der einzelnen Dissociationsprodukte von der Gesamtkonzentration ausdrücken, höheren als ersten Grades sind, da wir ausserdem über die Änderung der Dissociationskonstante — auch der nichtelektrolytischen — mit dem Lösungsmittel so gut wie gar nichts wissen, ebensowenig wie über die Teilungskoëffizienten der einzelnen Bestandteile gegenüber einer gemeinsamen Phase, auf die wir die Partialdrucke, resp. freien Energien beziehen — nach Bucherer die Dampfphase — so ist ersichtlich, dass die Kurven, welche bei gleichbleibender Gesamtkonzentration die Abhängigkeit der freien Energien, resp. der Dampfdrucke der einzelnen Bestandteile von der Zusammensetzung des Lösungsmittels darstellen, sehr wohl Maxima oder Minima haben können; und dann sind auch Lösungen, die trotz der verschiedenen Löslichkeit des Stoffes in den Mitteln doch bei gleicher Gesamtkonzentration im Verteilungsgleichgewicht stehen, möglich.



Ich nehme ein spezielleres Beispiel. Nach meinen Versuchen sinkt die elektromotorische Kraft heteronomer Elemente proportional der zugesetzten Alkoholmenge. Die Kurven, welche die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft eines Elements vom Alkoholgehalt des Lösungsmittels darstellen, sind gerade Linien (siehe Fig.).

Nach obigem könnten sie *a priori* ebenso gut wie die punktierten Kurven verlaufen, ohne dass deshalb die Salze in Alkohol leichter löslich zu sein brauchen. Man darf also nicht, wie Herr Bucherer, schliessen: weil Salze in Alkohol schwerer löslich sind, als in Wasser, müssen (bei gleicher Gesamtkonzentration) die aus ihnen gebildeten alkoholischen Elemente stets schwächer sein, als rein wässrige, sondern kann nur umgekehrt, wie ich es machte, aus der Thatsache, dass sie schwächer sind, auf die geringere Löslichkeit schliessen.

Von den vielen Angriffen Herrn Bucherers[1]) auf die Planck-Nernst-Ostwaldsche elektrochemische Theorie gehe ich nur auf diejenigen ein, welche meine Arbeit mehr oder weniger direkt betreffen.

Herr Bucherer sagt bezüglich der kapillarelektrischen Erscheinungen, eine konsequente Energetik verlange es, dass von zwei verschieden gekrümmten Quecksilbertropfen, die sich in einer und derselben *Hg*-Salz-Lösung befinden, der stärker gekrümmte stets der negativere sein müsse; Herr Bucherer verwirft deshalb die Ostwaldsche Methode, aus der Polarisation des zum Maximum der Oberflächenspannung polarisierten Quecksilbers auf die Potentialdifferenz *Hg*/Elektrolyt zu schliessen, vergisst dabei aber, dass bei der Ostwaldschen Methode die Konzentration des *Hg*-Salzes an beiden Elektroden durchaus verschieden sind, und dass neben der Krümmung der *Hg*-Oberflächen auch die Konzentration des *Hg*-Salzes an dieser Oberfläche massgebend für die Grösse der Potentialdifferenz ist. Die Entstehung von Wasserstoffamalgam, — wie sie Herr Bucherer annimmt, — ist nach Versuchen von Meyer[2]) als höchst unwahrscheinlich anzusehen.

Die Ionentheorie findet als nicht rein energetisch genug nicht den Beifall Herrn Bucherers. Nun kann eine Theorie der Lösungen, wie überhaupt jede Spezialtheorie der Physik oder Chemie, nie rein energetisch sein, da sie sich nur auf experimentell gefundene Spezialgesetze aufbauen kann, die dann mit Hilfe der Energetik in Beziehung zu einander gebracht werden.

Auch die elektrolytische Dissociationstheorie ist weiter nichts, als eine Zusammenfassung folgender experimentell sehr gut fundierter Gesetzmässigkeiten:

Für sämtliche gelöste Stoffe, deren Dämpfe den Gasgesetzen (Boyle-Gay-Lussac-Henry-Dalton) folgen, muss die folgende Beziehung bestehen: Die bei einer isothermen reversiblen Verdünnung von der

[1]) Elektrochem. Zeitschr. **2**, 218 (1896); **3**, 29 (1896).
[2]) Wied. Ann. **53**, 856 (1894).

Konzentration c_1 bis zur Konzentration c_2 im Maximum zu gewinnende Arbeit beträgt pro Mol $RT \ln \frac{c_1}{c_2}$, wo R die Gaskonstante ist. Bei einigen Stoffen ist die zu gewinnende Verdünnungsarbeit grösser (van't Hoff).

Diese Stoffe sind fast durchweg Elektrolyte (Arrhenius).

Alle Elektrizitätsleitung erfolgt im Elektrolyten nur unter gleichzeitiger Bewegung der Ionen, und zwar so, dass mit gleichen Elektrizitätsmengen sich chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Ionen bewegen (Faraday).

Die molekulare Leitfähigkeit nimmt mit steigender Verdünnung zu und nähert sich einem Grenzwert. Dieser Grenzwert setzt sich additiv aus zwei Konstanten zusammen, von denen die eine dem positiven, die andere dem negativen Radikal eigentümlich ist (Hittorf, Kohlrausch).

Sämtliche Eigenschaften verdünnter Elektrolytlösung setzen sich additiv aus zwei Konstanten zusammen, von denen die eine dem positiven, die andere dem negativen Radikal eigentümlich ist. Elektrolyte verhalten sich sowohl bezüglich der molekularen Leitfähigkeit, wie der Abweichungen von den Gasgesetzen **quantitativ** so, als wäre der Elektrolyt zum Theil in Faradaysche Ionen dissociiert (Arrhenius).

Die Zunahme der „elektrolytischen“ Dissociation hängt quantitativ in der gleichen Weise von der Gesamtkonzentration ab, wie es bei nicht elektrolytischen Dissociationen der Fall ist (Ostwald).

Die Trennung der elektrolytischen Dissociationsprodukte ist nur unter Anwendung sehr erheblicher (elektrischer) Energiebeträge möglich (Ostwald, Nernst).

Die zur elektrolytischen Überführung eines Stoffes in Lösung erforderliche Minimalarbeit hängt nicht von der Gesamtkonzentration, sondern nur von der Konzentration der betreffenden „Ionen“ ab (Nernst-Ostwald).

Die für diesen Thatsachenkomplex belanglose und mit keiner Beobachtung in Widerspruch stehende Hypothese, dass Ionen elektrisch geladene Teilmolekeln sind, wird erst dann ein aktuelles Interesse gewinnen, wenn die Frage, ob sich das Lösungsmittel so verhält, als wäre es von elektrischen Kraftlinien durchzogen, experimentell zu beantworten sein wird (vergl. Drude-Nernst, Elektrostriktion).

Herr Bucherer behauptet, dass aus rein energetischen Betrachtungen notwendig ein nur positiver Temperaturkoëffizient der elektrolytischen Lösungstension sich ergeben müsse. Sein Gedankengang ist, wenn ich ihn richtig verstehe, etwa folgender: Da der Dampfdruck des Metalls mit steigender Temperatur stets zunimmt, so muss auch sein

Lösungsdruck mit steigender Temperatur stets zunehmen. Ebenso gut könnte Herr Bucherer für den gewöhnlichen, nicht elektrolytischen Lösungsdruck erwarten, dass er stets einen positiven Temperaturkoëffizienten haben muss. Ganz abgesehen davon, dass negative Temperaturkoëffizienten des Dampfdrucks durchaus denkbar sind, besteht zwischen Dampfdruck und Lösungsdruck keine einfache von der Temperatur unabhängige Proportionalität, sondern beide Drucke sind durch einen dem Henryschen Absorptionskoëffizienten analogen Koëffizienten verbunden, und dieser hat je nach dem Vorzeichen der Lösungswärme des Dampfes im Lösungsmittel (und der Ionisierungswärme des gelösten Metalldampfes) einen positiven oder negativen Temperaturkoëffizienten.

Wenn Herr Bucherer behauptet, dass zwei Elemente vom Typus

Metall | Salz in Wasser | Salz in Alkohol | Metall,

welche sich nur durch das Anion unterscheiden, nach der Nernst-Ostwaldschen Theorie die gleiche elektromotorische Kraft haben müssen, so ist das direkt falsch. Die elektromotorische Kraft eines derartigen Elementes setzt sich zusammen aus den Potentialsprüngen an den beiden Elektroden — und diese Potentialsprünge sind unabhängig von dem Anion — und der Potentialdifferenz an der Grenze der beiden Lösungen — und diese ist (vergl. Nernst, diese Zeitschrift **13**, 533 (1894) und meine Arbeit Seite 537) durchaus abhängig von der Natur des Anions.

Es erübrigt noch den Beweis für meine eingangs aufgestellte Behauptung zu bringen, dass zwei gesättigte Lösungen eines Stoffes in verschiedenen Mitteln im allgemeinen nicht im Verteilungsgleichgewicht stehen, dass also auch der Partialdruck des gelösten Stoffes über diese beiden Lösungen nicht genau gleich zu sein braucht. Wir müssen nämlich annehmen, dass jeder Stoff in jedem anderen löslich ist. Mithin wird z. B. Jod unter einer gesättigten wässrigen Jodlösung mit Wasser, Jod unter gesättigter Benzollösung mit Benzol gesättigt sein. Die beiden festen Phasen werden daher nicht identisch und die Partialdrucke des Jods über den Lösungen nicht dem Dampfdruck des reinen Jods gleich sein. Wirkliches Gleichgewicht der beiden gesättigten Jodlösungen ist nur dann vorhanden, wenn jeder der drei Stoffe mit den beiden übrigen gesättigt ist[1]).

---

[1]) Von diesem Gesichtspunkt aus kann von einer Koëxistenz zweier kondensierter fester Phasen nur dann die Rede sein, wenn sie sich gegenseitig bis zur Sättigung gelöst haben. Vielleicht erklären sich so die Abweichungen von der Theorie in den Hoitsemaschen Versuchen (Diese Zeitschr. **17**, 1 (1895).

Zum Schluss noch eine Bemerkung. Die Berechnung der elektromotorischen Kraft von Elementen, ganz allgemein der Arbeitsfähigkeit chemischer Reaktionen aus den Dampfdrucken der einzelnen Stoffe, ist selbstverständlich theoretisch durchaus möglich und wird, richtig angewandt, natürlich auch stets zu richtigen Resultaten führen. In musterhafter Weise ist schon längst von Helmholtz und van't Hoff gezeigt worden, wie auf diesem Wege zahlenmässige Resultate zu gewinnen sind. Allgemein lässt sich aber vorläufig dieser Weg zur Erlangung zahlenmässiger Ergebnisse nicht verwerten, weil vorläufig die Dampfdrucke von Metallen etc. unbekannt sind. Der grosse Fortschritt, der durch die van't Hoffsche Einführung des Begriffs der osmotischen Arbeit für die Theorie gewonnen wurde, beruht gerade darauf, dass an Stelle der quantitativ meist unbekannten Dampfdrucke die eigentlich realen, weil numerisch bestimmbaren und bekannten Konzentrationen der gelösten Stoffe zur Grundlage der Rechnung gemacht werden. Ein Verlassen dieses Standpunktes wäre identisch mit einem Verzicht Naturerscheinungen quantitativ zu beschreiben.

Leipzig, Dezember 1896.

Gleichgewicht bei Systemen von drei Komponenten, wobei zwei flüssige Phasen auftreten können.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 21 Figuren im Text.)

I. Theoretischer Teil.

A. Einleitung.

Unsere Kenntnis vom Gleichgewichte mit drei Komponenten, wobei nur eine flüssige Phase auftritt, hat in den letzten Jahren grosse Fortschritte gemacht. Man hat schon viele Gleichgewichte untersucht und mehr oder weniger eingehend erforscht, und, wie viel auch noch der Forschung übrig bleibe, wir sind im stande in allgemeinen Zügen ein Bild der Erscheinungen zu geben, welche dabei auftreten und zu erwarten sind.

In allen diesen Fällen haben die Gleichgewichts-Lösungsisothermen (d. h. die geometrischen Orte der Punkte, welche in einer graphischen Darstellung die Zusammensetzungen aller Lösungen angeben, welche bei einer bestimmten Temperatur mit anderen flüssigen, festen oder Dampfphasen in vollständigem oder unvollständigem Gleichgewicht auftreten können) eine sehr einfache Gestalt, und selbst wenn sie durch das Auftreten von binären oder ternären Phasen, wie z. B. in dem System: Fe_2Cl_6, HCl und H_2O komplizierter werden[1]), so kann man sie doch aus einfachen Grundformen zusammengesetzt vorstellen, nämlich aus Kurven, welche die der Zusammensetzung der festen Phasen entsprechenden Punkte umkreisen.

Unsere Kenntnis der Isothermen und Gleichgewichte dreier Körper ist jedoch noch sehr beschränkt, da noch ein ganzes ausgedehntes und unbekanntes Feld zu erforschen übrig bleibt, nämlich die Gleichgewichte, bei denen zwei oder mehr flüssige Phasen nebeneinander und neben anderen Phasen auftreten.

---

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom und F. A. H. Schreinemakers: Diese Zeitschr. 15, 588.

Es giebt nur einige unzusammenhängende experimentelle Untersuchungen, welche jedoch kein Bild der zu erwartenden Erscheinungen geben können. Diese erste Abhandlung bezweckt denn auch in allgemeinen Zügen ein Bild der Isothermen und Gleichgewichte zu geben, wobei zwei flüssige Phasen auftreten können.

B. Das Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen.

Die Zusammensetzung der Lösungen mit den Komponenten A, B und C wird gewöhnlich durch einen Punkt innerhalb eines gleichseitigen Dreiecks ABC[1]) dargestellt, welches Dreieck wir uns in einer horizontalen Ebene denken.

Die Werte des thermodynamischen Potentials bei konstanter Temperatur und konstantem Druck wird für jede Phase angegeben durch die Länge eines in dem entsprechenden Punkte der Horizontalebene errichteten Perpendikels.

Die Endpunkte dieser Linien liegen auf der „Potentialfläche“.

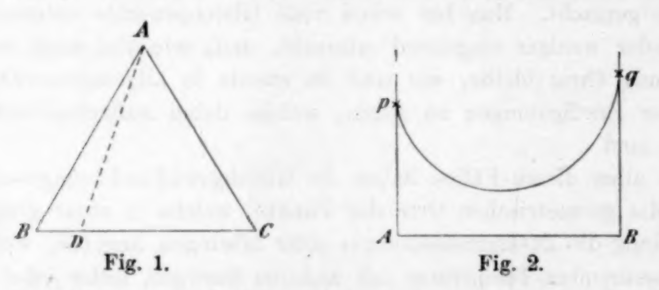


Fig. 1. Fig. 2.

Nehmen wir jetzt die Schnittkurven dieser Fläche mit Vertikalebenen, z. B. mit denjenigen, welche durch die Geraden AB, AC, BC, AD, u. s. w. gelegt werden, und nennen wir einfachheitshalber dieselben: die Schnittkurven „nach“ AB, AC, u. s. w.

Wir werden voraussetzen, dass bei den Komponenten A und B allein keine Trennung der Lösung in zwei Flüssigkeitsschichten stattfinde: ebensowenig bei A und C oder bei B und C.

Die Schnittkurven nach AB, AC und BC sind also, obiger Voraussetzung gemäss, nach unten konvex und haben eine Gestalt, wie für die Schnittkurve nach AB in Fig. 2 angegeben ist. Die Kurve endet in p und q, wo sie die Gerade Ap und Bq berührt[2]). Dasselbe ist

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom: Diese Zeitschr. 12, 359.

[2]) A. C. van Rijn van Alkemade: Diese Zeitschr. 11, 293.

auch der Fall für andere Schnittkurven z. B. nach AD, da die „Potentialfläche“ die durch AB, BC und AC gelegten Vertikalebenen berührt [1]).

Lassen wir jetzt in Fig. 1 die Linie AD und damit die Vertikalebene, welche durch dieselbe geht, von AB nach AC drehen, so werden die aufeinanderfolgenden Schnittkurven verschiedene Formen haben.

Ist die Potentialfläche überall nach unten konvex, so werden auch alle Schnittkurven eine Form haben, wie in Fig. 2 angegeben ist, und sind nie zwei flüssige Phasen nebeneinander möglich; wenn aber in der Fläche eine „Falte“ vorkommt, so können einige Schnittkurven eine Form haben, wie in Fig. 3 angegeben ist. Eine solche Kurve hat das Besondere, dass sie über einen Teil ihres Laufes nach unten konkav ist.

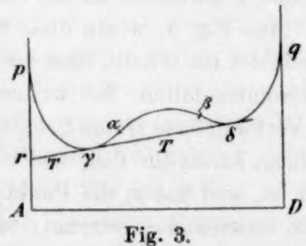


Fig. 3.

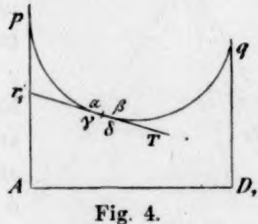


Fig. 4.

Nehmen wir einfachheitshalber weiter an, dass es nur einen einzigen konkaven Teil giebt, dann giebt es zwei Inflexionspunkte α und β, welche den konkaven Teil von den beiden konvexen Teilen der Kurve trennen. Es ist jetzt möglich eine Doppeltangente TT zu ziehen, welche die Kurve in dem Punkte γ und δ berührt und ganz unter der Kurve gelegen ist.

Man kann sich vorstellen, dass die Kurve aus Fig. 3 durch kontinuierliche Formveränderung in eine überall konvexe Kurve, wie in Fig. 2, übergeht.

Dies kann in der Weise geschehen, dass der konkave Teil kleiner und kleiner wird und endlich verschwindet; in diesem Augenblick fallen die zwei Inflexionspunkte α und β zusammen in einem Punkte: dem Doppelinflexionspunkte; ebenso fallen die beiden Berührungspunkte γ und δ in diesem Punkte zusammen, und die Tangente an diesem Punkte ist die Grenzlage der Doppeltangente.

In Fig. 4 ist eine solche Übergangsform gezeichnet: TT ist der Grenzstand der Doppeltangente, und der Berührungspunkt ist durch das Zusammenfallen der vier Punkte α, β, γ und δ entstanden.

---

[1]) A. C. van Rijn van Alkemade: Diese Zeitschr. 11, 308.

Lassen wir jetzt in Fig. 1 die Gerade AD und damit die Vertikalebene, welche diese Gerade enthält, von AB nach AC drehen. Im Anfang und am Ende werden die Schnittkurven ganz konvex sein, wie in Fig. 2 angegeben, dazwischen werden jedoch über eine gewisse Strecke Schnittkurven auftreten mit einem konkaven Teil, wie in Fig. 3.

Wir nehmen nun an, dass bei der Drehung der Vertikalebene von AB nach AC nur einmal eine Umwandlung von der ersten in die zweite Form und also auch nur einmal eine Umwandlung von der zweiten in die erste stattfindet, und betrachten jetzt die geometrischen Orte der horizontalen Projektion der Punkte γ und δ.

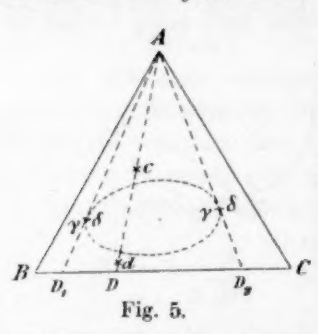


Fig. 5.

Die erste Schnittkurve, bei welcher die Punkte γ und δ auftreten, ist die nach AD_1 in Fig. 5. Aus Fig. 4, worin diese Schnittkurve abgebildet ist, erhellt, dass die Punkte γ und δ zusammenfallen. Bei weiterer Drehung der Vertikalebene treten Schnittkurven auf mit einem konkaven Teil, wie in Fig. 3 angegeben ist, und haben die Punkte γ und δ sich also voneinander getrennt; wenn jedoch die drehende Vertikalebene in die Lage AD_2 (Fig. 5) gekommen ist, so fallen die Punkte γ und δ wieder zusammen, um bei weiterer Drehung der Vertikalebene zu verschwinden. In Fig. 5 ist der geometrische Ort der Punkte γ und δ durch die punktierte Kurve angegeben.

Im vorigen ist angenommen, dass in der Potentialfläche eine Falte auftritt. Wenn x und y die rechtwinkligen Koordinaten im Dreieck ABC und φ das thermodynamische Potential vorstellt, so ist die Krümmung d. h. das Produkt der beiden Hauptkrümmungen der Fläche in jedem Punkt gegeben durch

$$C = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y}\right)^2.$$

Ist $C > 0$, so ist die Fläche nach unten konvex; ist jedoch für einen Teil der Fläche $C < 0$, so wird dieser Teil eine Falte bilden.

Unserer Voraussetzung gemäss, dass in der Potentialfläche eine Falte vorkommt, ist also für den einen Teil der Fläche $C > 0$ und für den anderen Teil $C < 0$. Beide Teile werden voneinander getrennt durch eine Kurve, wo $C = 0$ ist; sie heisst die „Spinodalkurve". Die Anwesenheit der Falte hat zur Folge, dass man eine Doppelberührungsebene anbringen kann. Denkt man sich eine solche Ebene, welche also die Fläche in zwei Punkten berührt, so ist es leicht einzusehen, dass,

wenn diese Ebene über die Potentialfläche rollt, die beiden Berührungspunkte auf der Fläche eine Kurve beschreiben, die sogenannte „Binodalkurve“ oder „Konnodalkurve“, welchen Namen wir auch für ihre horizontale Projektion behalten werden. Die beiden Punkte, in denen eine Doppelberührungsebene die Potentialfläche berührt, werden „konjugierte Punkte“ genannt. Die Binodalkurve ist also der geometrische Ort der konjugierten Punkte.

Denkt man sich nochmals eine Doppelberührungsebene mit ihren beiden konjugierten Punkten, und lassen wir diese Ebene über die Fläche rollen, so werden in einer bestimmten Lage dieser Ebene die beiden konjugierten Punkte zusammenfallen können in einem Punkte, „dem Faltenpunkte“[1]).

Setzen wir jetzt voraus, dass wir eine „geschlossene Falte“ haben mit nur zwei „Faltenpunkten“, so wird die Binodalkurve eine Form haben, wie sie in Fig. 6 durch die Kurve $a r r_1 r_2 b s_2 s_1 s$ angegeben ist, und in welcher a und b die beiden Faltenpunkte sind, r und s zwei konjugierte Punkte; ebenso r_1, s_1 und r_2, s_2.

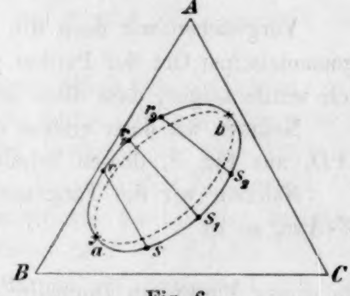


Fig. 6.

Die punktierte Kurve in Fig. 6, innerhalb der Binodalkurve, ist die Spinodalkurve, welche die Binodalkurve in den beiden Faltenpunkten berührt[1]). Was die Lage der Fläche in Bezug auf die Berührungsebenen in Punkten ausserhalb der Binodalkurve betrifft, so ist es von Wichtigkeit, zu bemerken, dass die Potentialfläche ganz oberhalb dieser Ebenen liegt, und ebenso ganz oberhalb der Doppelberührungsebene.

Denken wir uns eine Lösung, deren Zusammensetzung durch einen Punkt innerhalb der Binodalkurve angegeben wird. Wie nach dem vorigen leicht einzusehen, wird diese Lösung eine labile Phase darstellen und in zwei flüssigen Phasen auseinanderfallen. So wird z. B. eine Lösung auf der Linie rs sich spalten in die zwei Lösungen r und s, da das Potential dieses Komplexes kleiner ist wie das der Lösung. Ebenso werden alle anderen Lösungen innerhalb der Binodalkurve auseinanderfallen in zwei flüssige Schichten, deren Zusammensetzung durch konjugierte Punkte der Binodalkurve angegeben wird.

[1]) D. J. Korteweg, Arch. Néerlandaises. Tome XXIV, 57 u. 259.

Die Faltenpunkte verteilen die Binodalkurve in zwei Teile, nämlich *arb* und *asb*; so gehört zu jedem Punkt auf dem einen Teile ein bestimmter Punkt auf dem anderen — also zu einer bestimmten flüssigen Phase des einen Teils der Binodalkurve gehört eine andere flüssige Phase von bestimmter Zusammensetzung. Der Punkt *a* stellt eine kritische Phase dar, weil zwei koëxistierende flüssige Phasen daselbst identisch werden. Ebenso der Punkt *b*.

Man sieht also, dass bei einer bestimmten Temperatur und Druck bei Systemen von drei Komponenten eine ganze Reihe von zwei koëxistierenden flüssigen Phasen auftreten kann, angegeben durch die konjugierten Punkte der Binodalkurve.

Vergleichen wir noch die Lage der Kurve aus Fig. 5, nämlich den geometrischen Ort der Punkte γ und δ mit der Lage der Binodalkurve; ich werde zeigen, dass diese letztere die erste umschliesst.

Nehmen wir dazu erstens den Punkt $(\gamma\delta)$ auf der Linie AD_1 oder AD_2 aus Fig. 5, dessen Schnittkurve in Fig. 4 angegeben ist.

Nehmen wir die Tangente TT zur X-Axe und die Normale zur Z-Axe, so ist

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}=0,$$

da dieser Punkt ein Doppelinflexionspunkt ist.

Da im allgemeinen $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$ nicht null ist, so wird der Wert von

$$c=\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\cdot\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}-\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right)^2$$

für diesen Punkt negativ.

Dieser Punkt liegt also innerhalb der Spinodalkurve und also auch innerhalb der Binodalkurve.

Auch für die anderen Punkte γ und δ lässt sich dieses durch eine einfache Betrachtung nachweisen. Nehmen wir an, dass die Gerade AD in Fig. 5 die Binodalkurve in den Punkten c und d schneide. In der durch AD gelegten Vertikalebene erhalten wir eine Figur wie die in Fig. 7 gezeichnete. c' und d' sind die Punkte der Binodalkurve, deren Projektionen c und d sind. Die Berührungsebene im Punkte c' wird nun die Fläche noch in einem zweiten Punkte der Binodalkurve berühren; dieser zweite Punkt wird aber im allgemeinen nicht mit d' zusammenfallen. Der Punkt d' liegt also oberhalb der Berührungsebene in c' und also auch oberhalb der Schnittlinie $c'e$ dieser Berührungsebene mit der Vertikalebene. Aus demselben Grunde wird der Punkt c' auch oberhalb der Linie $d'f$ liegen, welche die Kurve in d' berührt. Es ist

nun leicht einzusehen, dass die Doppeltangente mit den Berührungspunkten γ und δ eine Lage haben muss, wie in der Figur angegeben ist.

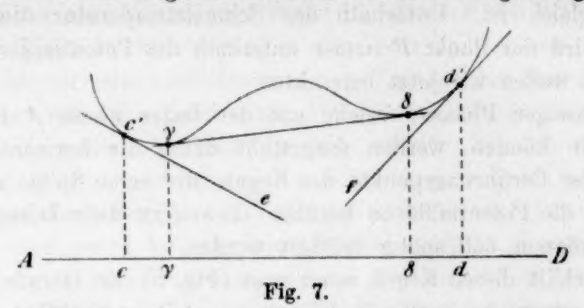


Fig. 7.

Der geometrische Ort der Punkte γ und δ wird also innerhalb der Binodalkurve liegen.

Nennen wir im folgenden diesen geometrischen Ort: die Kurve ($\gamma\delta$). Die Binodalkurve umschliesst also die Kurve ($\gamma\delta$); es kann jedoch vorkommen, dass diese Kurven einander berühren in zwei Punkten, welche mit A auf einer Geraden liegen. Dies ist der Fall, wenn die Punkte c' und d' aus Fig. 7 gerade konjugierte Punkte der Binodalkurve sind, wenn also die Berührungsebene in c' die Fläche auch in d' berührt. In diesem Falle fällt die Gerade $c'd'$ zusammen mit der Doppeltangente und c' mit γ und d' mit δ.

Während nun die Binodalkurve sowohl die Spinodalkurve, als auch die Kurve $\gamma\delta$ umschliesst, so können sich die beiden letztgenannten Kurven sehr gut schneiden. Um dieses einzusehen, genügt es, zu bemerken, dass Fälle vorkommen können, wo der eine Teil der Kurve $\gamma\delta$ innerhalb, der andere ausserhalb der Spinodalkurve liegt. Ein Beispiel für das erste liefern die beiden Punkte ($\gamma\delta$) in Fig. 5. Ein Beispiel für das zweite aber hat man in den Punkten γ und δ, sobald sie mit c' und d' zusammenfallen (Fig. 7) — sobald sie also der Binodalkurve angehören. Es braucht übrigens wohl kaum hervorgehoben zu werden, dass die Kurve ($\gamma\delta$) die Spinodalkurve auch noch überschreiten kann, ohne dass es zu einer Berührung derselben mit der Binodalkurve kommt.

C. Gleichgewicht mit einer festen Phase.

Im vorigen haben wir die Möglichkeit des Auftretens von zwei flüssigen Phasen nebeneinander besprochen; wir werden jetzt das Gleichgewicht von flüssigen, aus A, B und C zusammengesetzten Phasen mit einer festen Phase betrachten und nehmen hierbei den einfachsten Fall, nämlich dass die feste Phase einer der Komponenten ist, z. B. A.

Denken wir uns nun auf einer Senkrechten im Punkte A einen Punkt P derart, dass AP dem thermodynamischen Potential der festen Phase A gleich ist. Unterhalb der Schmelztemperatur dieser festen Phase A wird der Punkt P immer unterhalb der Potentialfläche liegen; diesen Fall wollen wir jetzt betrachten.

Die flüssigen Phasen, welche mit der festen Phase A im Gleichgewicht sein können, werden dargestellt durch die horizontalen Projektionen der Berührungspunkte des Kegels, der seine Spitze im Punkte P hat und die Potentialfläche berührt. Inwiefern diese Lösungen noch labil sein können, soll später erörtert werden.

Man erhält diesen Kegel, wenn man (Fig. 5) die Gerade AD und damit die entsprechende Vertikalebene von AB nach AC drehen lässt und an jeder Schnittkurve von P aus eine Tangente zieht. So lange diese Schnittkurve die Form der Figur 2 hat, ist natürlich nur eine Tangente möglich; hat die Schnittkurve jedoch eine Form wie in Fig. 3, so können mehrere Tangenten auftreten.

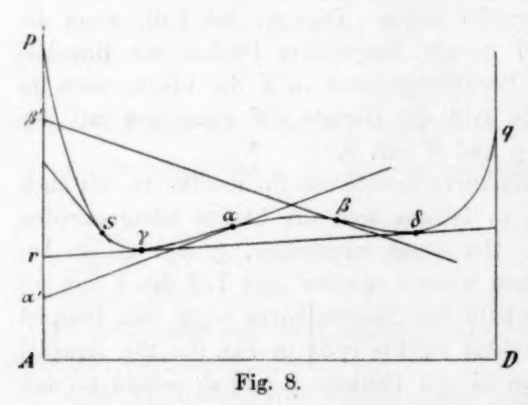


Fig. 8.

Betrachten wir z. B. Fig. 8, in welcher α und β die beiden Inflexionspunkte vorstellen; in diesen Punkten sind die Tangenten gezogen, welche die Linie Ap in den Punkten α' und β' schneiden, von welchen β' immer oberhalb α' gelegen ist.

Aus dieser Figur ersieht man leicht, dass aus jedem Punkt zwischen p und β' nur eine Tangente gezogen werden kann, aus Punkten des Teiles $\beta'\alpha'$ drei Tangenten und aus Punkten unterhalb α' wieder nur eine.

Man kann dies wie folgt erläutern: Man ziehe an einem beliebigen Punkte der Kurve eine Tangente und betrachte den Schnittpunkt derselben mit der Linie Ap. Wenn der Berührungspunkt mit p zusammenfällt, so ist Ap die Tangente; wenn sich der Berührungspunkt der Kurve entlang von p nach α bewegt, so wird der Punkt, wo die Tangente Ap schneidet, von p bis α' sinken, um wieder von α' bis β' zu steigen, wenn der Berührungspunkt dem konkaven Teile der Kurve entlang von α nach β geht.

Wandert jetzt der Berührungspunkt weiter über den konkaven Teil

der Kurve von β nach q, so wird der Punkt, wo die Tangente Ap schneidet, von β' ab fortwährend sinken.

Es gehen also durch jeden Punkt der Strecke $\alpha'\beta'$ drei Tangenten, und durch jeden Punkt oberhalb β' oder unterhalb α' nur eine einzige.

Nennen wir jetzt eine Tangente am Teil $p\alpha$ der Kurve eine Tangente erster Art, eine solche am Teil $\alpha\beta$ eine Tangente zweiter Art und eine Tangente am Teil βq eine dritter Art, so können wir schliessen:

Aus jedem Punkte oberhalb β' lässt sich nur eine Tangente ziehen und zwar eine erster Art; zu jedem Punkte zwischen α' und β' gehören drei Tangenten beziehungsweise erster, zweiter und dritter Art; aus Punkten unterhalb α' lässt sich nur eine Tangente dritter Art ziehen.

Aus Fig. 8 erhellt, dass von den an einem bestimmten Punkte von Ap gezogenen Tangenten — wenn mehrere vorhanden sind — die Tangenten zweiter Art immer oberhalb der Tangenten erster und dritter Art liegen. Vergleicht man diese beiden letzten miteinander, so sieht man, dass bald die eine, bald die andere die höchste Lage hat. Für Punkte oberhalb r (Fig. 8), wo die Doppeltangente $\gamma\delta$ die Linie Ap schneidet, liegt die Tangente dritter Art höher als die der ersten Art.

Nennen wir weiter die Berührungspunkte der Tangenten erster, zweiter und dritter Art beziehungsweise Berührungspunkte erster, zweiter und dritter Art, so erfolgt, wenn wir ihre horizontalen Projektionen miteinander vergleichen, dass wir, von A (Fig. 8) ausgehend, zuerst den Projektionen des Berührungspunktes erster Art, dann denen der zweiten Art und zuletzt denen der dritten Art begegnen werden. Wenn man aus einem oberhalb r gelegenen Punkte die drei Tangenten zieht, so werden die Berührungspunkte zweiter und dritter Art zwischen den Punkten γ und δ (Fig. 8) liegen, also auch innerhalb der Binodalkurve.

Die jenen Berührungspunkten entsprechenden Lösungen sind also labile Lösungen in Beziehung auf die Lösungen der Binodalkurve. Der Berührungspunkt erster Art wird jedoch zwischen p und γ liegen, und dieser allein wird also eine stabile Lösung darstellen können.

Wenn man andererseits aus einem unterhalb r gelegenen Punkte die drei Tangenten zieht, so werden die Berührungspunkte erster und zweiter Art innerhalb der Binodalkurve liegen und also nur labile Lösungen darstellen.

Übrigens ist zu bemerken, dass in diesem Falle die beiden Berührungspunkte oberhalb der Tangente dritter Art gelegen sind und also auch noch labil sind in Hinsicht auf die jenem Berührungspunkt dritter Art entsprechende Lösung.

Wenn wir uns also auf die stabilen Lösungen beschränken wollen, so haben wir für die Punkte oberhalb r nur die Tangente erster Art und für Punkte unterhalb r nur die Tangente dritter Art zu betrachten.

Lassen wir jetzt die Linie AD aus Fig. 5 von AB nach AC drehen, so erhalten wir erst Schnittkurven wie in Fig. 2, an welchen von dem Punkte P aus nur eine Tangente möglich ist; wenn der Durchschnitt jedoch eine Gestalt wie in Fig. 3 erhalten hat, so treten die Punkte α' und β' der Fig. 8 auf, welche den Formänderungen dieses Durchschnitts gemäss der Linie Ap entlang nach oben oder unten wandern. Der Punkt P wird also bald oberhalb β', bald zwischen α' und β' oder unterhalb α' liegen, so dass nur eine Tangente erster Art, oder drei Tangenten erster, zweiter und dritter Art, oder bloss eine Tangente dritter Art möglich ist.

Liegt z. B. der Punkt P im Anfang auf der Strecke $p\beta'$, so ist nur eine Tangente erster Art möglich; wenn jedoch bei der weiteren Drehung der Vertikalebene AD β' sich nach oben bewegt, so tritt im Augenblick, wo β' mit P zusammenfällt, eine neue Tangente $\beta'\beta$ auf, welche Tangente als eine zweifache anzusehen ist, da sie sich, wenn β' weiter steigt, in zwei andere trennt, nämlich in eine zweiter und eine dritter Art.

Wenn jetzt auch der Punkt α' so weit steigt, dass er mit P zusammenfällt, so fallen wieder zwei Tangenten, und zwar dieses Mal eine erster und eine zweiter Art, zusammen, um bei weiterer Bewegung von α' nach oben hin zu verschwinden.

Denkt man sich jetzt in allen Schnittkurven aus dem Punkte P die Tangente gezogen, so erhalten wir den gesuchten, die Potentialfläche berührenden Kegel. Die Berührungskurve ist der geometrische Ort der nacheinander erhaltenen Berührungspunkte, und ihre horizontale Projektion stellt die flüssigen Phasen dar, welche mit der festen Komponente A im Gleichgewicht sein können, jedoch nur insofern diese Lösungen nicht labil sind.

Die Berührungspunkte zweiter Art werden, wie früher schon gesagt, immer labile Lösungen vorstellen; von den Berührungspunkten erster und dritter Art wird bald der eine, bald der andere eine labile Lösung vorstellen; schliesslich muss noch untersucht werden, inwiefern das Auftreten der Falte in der Potentialfläche die Stabilität der Lösungen beeinflusst.

In dieser ersten Arbeit werde ich mich auf die stabilen Phasen beschränken, so dass die Resultate in sehr einfacher Weise erhalten

werden können. Die Besprechung der labilen Phasen erfordert eine genauere Untersuchung des Berührungskegels, welche ich einer folgenden Abhandlung vorbehalte.

Es sei mir jedoch erlaubt, auch ohne Beweis einige Resultate jener Untersuchung mitzuteilen.

Wie aus dem vorigen erfolgt, kann der Berührungskegel aus drei übereinander liegenden Blättern bestehen; wir werden einfachheitshalber den Teil, der aus den Tangenten erster Art entstanden ist, einen Kegel erster Art nennen; ebenso den aus Tangenten zweiter Art entstandenen Teil einen Kegel zweiter Art u. s. w.

Wie ich später zeigen werde, kann man beweisen:

1. Der Kegel zweiter Art ist immer nach unten konvex.

2. Die Kegel zweiter und dritter Art sind nach unten konvex, wenn ihre Berührungspunkte ausserhalb der Spinodalkurve liegen; liegen diese Punkte jedoch innerhalb der Spinodalkurve, so sind diese Kegel nach unten konkav.

3. Die Kegel erster und dritter Art schneiden einander; die Kegel erster und zweiter Art oder dritter und zweiter Art werden einander jedoch nicht schneiden, sondern berühren.

4. Die horizontale Projektion der Berührungskurve zeigt nirgendwo eine plötzliche Richtungsänderung, auch an den Stellen nicht, wo der Teil zweiter Art in einen der Teile erster und dritter Art übergeht. Sie hat an dieser Stelle eine durch A gehende Gerade zur Tangente.

Da wir im folgenden nur die stabilen Phasen besprechen werden, nehmen wir auch von dem Berührungskegel nur diejenigen Teile, welche diesen stabilen Phasen entsprechen können. Um die verschiedenen Formen, welche der Berührungskegel annehmen kann, zu übersehen, werden wir die Lage von P vergleichen mit der des Punktes r aus Fig. 8. Wenn wir in Fig. 5 die Linie AD, und damit ihre Vertikalebene von AB nach AC drehen lassen, so werden wir erst Schnittkurven erhalten, wobei keine Doppeltangente möglich ist; ist die drehende Ebene jedoch in die Lage AD_1 gekommen, so hat die Schnittkurve eine Form, wie in Fig. 4 angegeben, und treten die Punkte γ und δ auf, jedoch noch in einem Punkte zusammenfallend, und die Doppeltangente schneidet die Rechte Ap in r_1. Bei weiterer Drehung von AD trennen die beiden Punkte γ und δ sich voneinander, und r verschiebt sich in Fig. 8 der Linie Ap entlang auf oder nieder — um endlich, wenn AD in die Lage AD_2 aus Fig. 5 gekommen ist, und wenn die Punkte γ und δ wieder zusammenfallen, eine Grenzlage einzunehmen, um bei weiterer Drehung von AD zu verschwinden.

Wir können jezt die folgenden Fälle unterscheiden:

Bei der Drehung der Vertikalebene von AB nach AC

1. Fall liegt der Punkt r (Fig. 8) immer unterhalb P,
2. Fall liegt r immer oberhalb P,
3. Fall liegt r im Anfang unterhalb, später oberhalb P oder umgekehrt,
4. Fall liegt r im Anfang unterhalb P, steigt danach bis oberhalb P, um weiter wieder unterhalb P zu sinken,
5. Fall liegt r im Anfang oberhalb P, sinkt danach unterhalb P und steigt wieder oberhalb P.

a. Im ersten Falle haben wir in denjenigen Durchschnitten, welche drei Tangenten zulassen, nur mit den Tangenten erster Art zu thun, und können wir füglich auch die einzige Tangente, die in den übrigen Schnittkurven möglich ist, eine solche erster Art nennen.

Um nun eine Vorstellung von dem so entstehenden Kegel erster Art zu gewinnen, können wir den Durchschnitt desselben mit der Vertikalebene BC betrachten, ein Mittel, das wir auch in den übrigen Fällen anwenden werden. Jetzt erhalten wir etwa Fig. 9. Wie früher schon

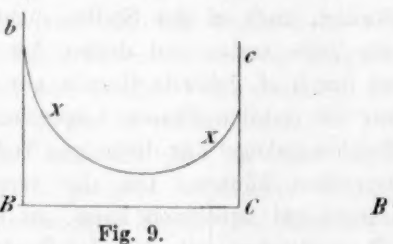


Fig. 9.

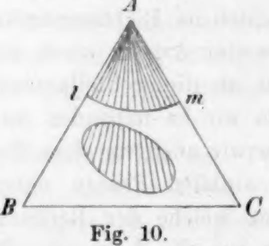


Fig. 10.

gesagt, berührt die Vertikalebene durch AB (Fig. 5) die Potentialfläche, also auch den Kegel, so dass ihre Schnittkurve auch Bb und Cc berühren muss. Die horizontale Projektion der Kurve, worin der Kegel die Potentialfläche berührt, ist in Fig. 10 durch lm angegeben; die geschlossene Kurve, ausserhalb Alm gelegen, möge die Binodalkurve vorstellen. Wir erhalten also folgende Gleichgewichte: 1. zwischen der festen Phase A und den Lösungen der Kurve lm, 2. zwischen zwei flüssigen Phasen der Binodalkurve. Die Lösungen innerhalb Alm sind labil und fallen auseinander in festes A und Lösungen der Kurve lm. Lösungen innerhalb $BlmC$ sind ungesättigt. Die Lösungen innerhalb der Binodalkurve trennen sich in zwei Schichten, während die anderen homogen bleiben.

Der Kegel erster Art und damit seine Schnittkurve mit der Vertikalebene BC kann jedoch auch eine ganz andere Form haben als in Fig. 9. Man bedenke nämlich, dass der Punkt γ (Fig. 8) sowohl innerhalb wie ausserhalb der Spinodalkurve liegen kann. Sei s ein Punkt der Spinodalkurve, so ist es möglich, dass der Berührungspunkt einer Tangente erster Art mit dem Punkt s zusammenfällt, das heisst, der Berührungspunkt erster Art tritt bei seiner Bewegung über die Fläche in das Innere der Spinodalkurve. Wie früher schon gesagt, wird, nachdem dies geschehen ist, der Kegel die konkave Seite nach unten wenden, und sein Durchschnitt mit der Vertikalebene BC wird eine Form haben, wie in Fig. 11 angegeben.

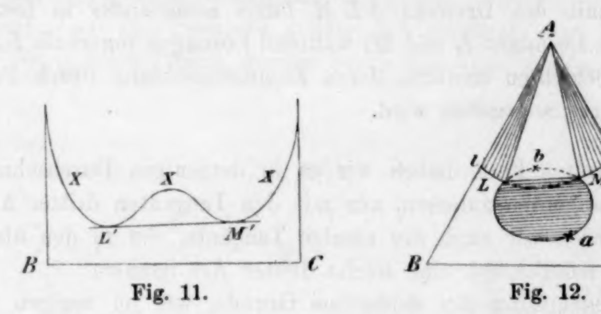


Fig. 11. Fig. 12.

An dieser Schnittkurve lässt sich eine Doppeltangente ziehen, und dieser entspricht eine Doppelberührungsebene $PL'M'$ des Kegels. Diese Berührungsebene wird die Potentialfläche in zwei konjugierten Punkten berühren, welche Punkte wir L'' und M'' nennen werden und welche mit dem Punkte P ein Dreieck $PL''M''$ bilden, welches in der Berührungsebene gelegen ist.

Projizieren wir jetzt die Kurve, worin der Kegel die Fläche berührt, das Dreieck $PL''M''$ und die Binodalkurve auf die horizontale Ebene, so erhalten wir Fig. 12, worin $lLMm$ die Projektion der Berührungskurve, ALM die Projektion des Dreiecks $PL''M''$ und $LbMa$ die Projektion der Binodalkurve vorstellt. In dieser Figur sind die labilen Teile punktiert. Mögliche labile Lösungen, durch die Kegel erster und dritter Art angegeben, sind in derselben nicht aufgenommen. Von den beiden Faltenpunkten a und b stellt b eine labile Phase dar.

Es ist aus Fig. 12 ersichtlich, dass dieselbe mit der Voraussetzung, dass die Berührungskurve des Kegels sich über eine gewisse Strecke innerhalb der Spinodalkurve befindet, wirklich übereinstimmt.

Denkt man sich nämlich auch die Spinodalkurve gezeichnet, so

liegt diese ganz innerhalb der Binodalkurve, und da sie diese in den Faltenpunkten a und b berührt, so muss $lLMm$ dieselbe in zwei Punkten schneiden.

Fig. 12 giebt uns jetzt folgende Gleichgewichte: 1. die feste Phase A und Lösungen der Kurve lL und Mm, 2. zwei flüssige Phasen der Binodalkurve, 3. die feste Phase A und die zwei flüssigen Phasen L und M. In der Isotherme der Fig. 12 giebt es also ein Gleichgewicht, das in Fig. 10 nicht auftritt, nämlich zwei flüssige Phasen neben einer festen Komponente.

Die Lösungen innerhalb AlL und AMm sind labil und fallen auseinander in festes A und Lösungen der Kurve lL und Mm; Lösungen innerhalb des Dreiecks ALM fallen auseinander in festes A und die beiden Lösungen L und M; während Lösungen innerhalb $LMaL$ sich in zwei Schichten trennen, deren Zusammensetzung durch Punkte der Binodalkurve angegeben wird.

b. Im zweiten Falle haben wir es in denjenigen Durchschnitten, welche drei Tangenten zulassen, nur mit den Tangenten dritter Art zu thun, und werden wir auch die einzige Tangente, die in den übrigen Schnittkurven möglich ist, eine solche dritter Art nennen.

Dieser Kegel kann aus demselben Grunde, wie im vorigen Falle besprochen ist, über seine ganze Strecke nach unten konvex sein, oder auch zum Teil nach unten konkav; also erhalten wir für seine Schnittkurve mit der Vertikalebene (BC) eine der in Fig. 9 und 11 gezeichneten Kurven.

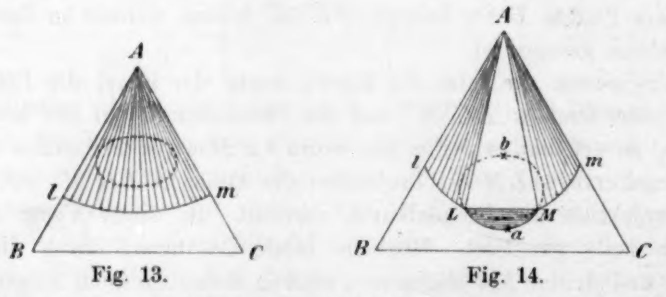


Fig. 13. Fig. 14.

Nehmen wir erst den ersten Fall und projizieren wir die Berührungskurve auf die Fläche ABC, so erhalten wir Fig. 13, worin unserer Voraussetzung gemäss die Binodalkurve ganz innerhalb Alm liegt und also nur labile Phasen vorstellt. Wir haben also nur Gleichgewicht zwischen festem A und Lösungen der Kurve lm. Schichtenbildung wird also niemals auftreten, es sei denn im labilen Zustande. Wird dieser

labile Zustand ausgelöst, so verschwinden beide Schichten unter Ausscheidung von festem A und Bildung einer Lösung der Kurve lm.

Im zweiten Fall hat die Schnittkurve des Kegels mit der Vertikalebene BC die in Fig. 11 angegebene Gestalt, und erhalten wir für die Projektion eine Isotherme, wie in Fig. 14 angegeben, deren Gestalt mit der aus Fig. 12 übereinstimmt.

c. Im dritten Fall liegt bei der Drehung der Vertikalebene AD (Figur 5) von AB nach AC der Punkt r im Anfang unterhalb, später jedoch oberhalb P. So lange r unterhalb P liegt, hat die Tangente erster Art die niedrigste Lage und werden die stabilen Phasen durch den Berührungskegel erster Art angegeben. Wenn r jedoch höher als P liegt, liegt die Tangente dritter Art unterhalb der beiden anderen, und die stabilen Phasen werden durch den Kegel dritter Art angegeben.

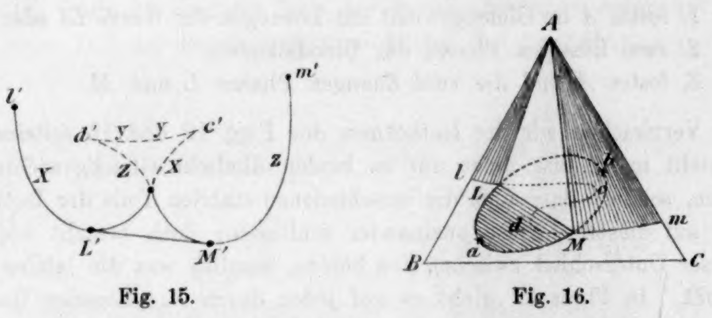


Fig. 15. Fig. 16.

In Figur 15 ist der Durchschnitt dieses Kegels mit der Vertikalebene BC gezeichnet; XX ist die Schnittkurve mit dem Kegel erster Art, ZZ mit dem der dritten Art. Um ein Bild von der Gestalt des vollständigen Berührungskegels zu geben, habe ich in Figur 15 den ganzen Durchschnitt gezeichnet, worin jedoch die Teile punktiert sind, welche höher als andere liegen. YY stellt den Durchschnitt des Kegels zweiter Art mit der Vertikalebene dar.

Es ist leicht einzusehen, dass in Figur 15 eine Doppeltangente zu ziehen ist, welche die Kurven XX und ZZ in den Punkten L' und M' berührt. Man kann also auch am Kegel eine Doppelberührungsebene $PL'M$ legen, welche die Potentialfläche in zwei konjugierten Punkten der Binodalkurve L'' und M'' berühren muss. Projizieren wir wieder alles auf die horizontale Ebene, so erhalten wir Fig. 16, in welcher die labilen Phasen durch punktierte Kurven angegeben sind. ALM ist die Projektion des Dreiecks in der Doppelberührungsebene; $LaMb$ die Binodalkurve. Die Projektion der g a n z e n Berührungskurve wird durch

die Kurve $lLcdMm$ angegeben, welche, wie früher schon gesagt, nirgendwo eine plötzliche Richtungsänderung zeigt.

Dass diese drei Teile wirklich die in der Figur angedeutete Lage haben müssen, sieht man leicht ein, wenn man durch A eine Gerade zieht, welche die drei Teile schneidet; denn, wie vorher schon besprochen, muss man, von A ausgehend, auf dieser Geraden erst der Projektion eines Berührungspunktes erster Art, dann der zweiten und schliesslich der dritten Art begegnen.

Von der ganzen Berührungskurve stellen nur die Teile lL und Mm stabile Lösungen dar; ein Blick auf Figur 15 zeigt nämlich, dass nur die Teile $l'L'$ und $M'm'$ des Kegels stabile Lösungen angeben können, da die anderen Teile entweder oberhalb dieser ersten Teile oder oberhalb der Doppelberührungsebene liegen.

Die Isotherme von Fig. 16 giebt also die folgenden Gleichgewichte:

1. festes A im Gleichgewicht mit Lösungen der Kurve Ll oder Mm;
2. zwei flüssigen Phasen der Binodalkurve;
3. festes A und die zwei flüssigen Phasen L und M.

Vergleichen wir die Isothermen der Figg. 12 und 16 miteinander, so sieht man, dass nicht nur in beiden ähnliche Gleichgewichte auftreten, sondern dass auch die verschiedenen stabilen Teile der Isotherme sich auf dieselbe Weise aneinander schliessen; doch besteht noch ein grosser Unterschied zwischen den beiden, nämlich was die labilen Teile betrifft. In Figur 12 giebt es auf jeder durch A gezogenen Geraden nur einen Schnittpunkt mit der Kurve lm. In Fig. 16 dagegen giebt es durch A gezogene Linien, auf welchen drei Schnittpunkte vorkommen. Wenn man also bei der experimentellen Bestimmung einer Isotherme nur die stabilen Gleichgewichte (wie es meistens allein nur möglich ist) kennen gelernt hat, so wird es in vielen Fällen noch schwer sein zu sagen, mit welchen von den beiden Fällen man zu thun habe.

Wir haben angenommen: r liege im Anfang unterhalb, später oberhalb P; die entgegengesetzte Annahme, dass r im Anfang oberhalb und später unterhalb P liegen, führt uns auch auf Fig. 16 zurück; jedoch mit dem Unterschied, dass jetzt lL Berührungskurve dritter Art, Mm Berührungskurve erster Art ist.

d. Im 4. Fall liegt bei der Drehung der Vertikalebene AD (Fig. 5) der Punkt r zunächst unterhalb P, steigt dann oberhalb P, um bei weiterer Drehung der Vertikalebene wieder tiefer als P zu sinken.

Wir haben also im Anfang der Drehung bis zu dem Augenblick, worin r mit P zusammenfällt, nur die Tangente erster Art zu betrachten.

So lange r höher als P liegt, werden die stabilen Lösungen durch die Tangente dritter Art bestimmt; schliesslich hat man wieder mit den Tangenten erster Art zu thun, wenn r wieder unterhalb P gesunken ist.

Der Durchschnitt dieses Kegels mit der Vertikalebene BC ist in Fig. 17 angegeben; es sind hier XX und $X'X'$ Kurven erster Art, während ZZ die Kurve dritter Art ist; der Übergang findet in den Punkten c' und d' statt.

Da wir jetzt zwei Doppeltangenten $L'M'$ und $R'S'$ anbringen können, so giebt es zwei Doppelberührungsebenen. Die erste berührt die Potentialfläche in zwei konjugierten Punkten L'' und M'' der Binodalkurve; die zweite berührt sie in den zwei konjugierten Punkten R'' und S''. Die Teile $L'c'$, $c'M'$, $R'd'$ und $d'S'$ des Kegels kann man noch fortlassen, da sie oberhalb der beiden Doppelberührungsebenen liegen. Projiziert man jetzt alles auf die horizontale Ebene, so erhält man Figur 18, worin lL und Ss Teile der Berührungskurve erster Art und MR einen Teil der Berührungskurve dritter Art vorstellt.

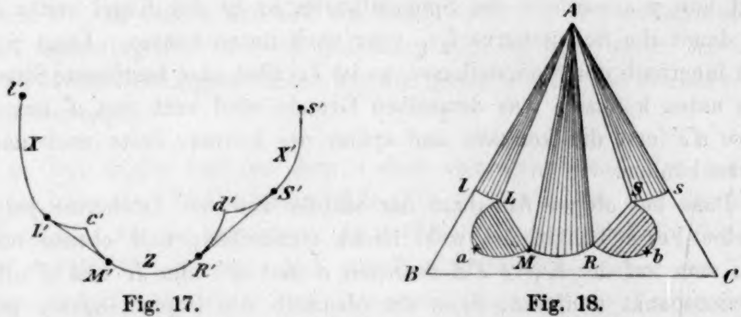


Fig. 17. Fig. 18.

Ich habe absichtlich in dieser Figur keine labilen Teile gezeichnet, da die letzteren auf zwei sehr voneinander verschiedene Weisen angebracht werden können; die nähere Untersuchung dieses Punktes erfordert eine Betrachtung der übrigen Teile des Berührungskegels, welche wir hier nicht in Betracht gezogen haben, und komme ich in einer folgenden Abhandlung hierauf zurück.

In Fig. 18 haben wir jetzt folgende Gleichgewichte:

1. festes A mit Lösungen der Kurven lL, MR und Ss;
2. zwei Lösungen der Binodalkurve LaM und SbR;
3. festes A mit den beiden Lösungen L und M oder mit den beiden Lösungen R und S.

Lösungen innerhalb AlL, AMR und ASs sind „übersättigt"; sie trennen sich in festes A und Lösungen innerhalb der Kurven lL, MR oder Ss.

Lösungen innerhalb der Teile *LaM* und *SbR* der Binodalkurve trennen sich in zwei Schichten, während Lösungen innerhalb der Dreiecke *ALM* und *ARS* auseinanderfallen in festes *A* und zwei flüssige Phasen.

Wenn in der Isotherme der Fig. 16 Schichtenbildung auftritt neben festem *A*, so haben die Schichten die durch *L* und *M* bestimmten Zusammensetzungen; wenn jedoch in der Isotherme aus Fig. 18 Schichtenbildung in Gegenwart von festem *A* auftritt, so können die Schichten entweder die Zusammensetzung *L* und *M* oder die Zusammensetzung *R* und *S* haben.

Der Durchschnitt des Kegels kann noch eine andere als die in Fig. 17 angegebene Form haben. In dieser Figur sind die Kurven alle nach unten konvex; es ist also vorausgesetzt, dass die gezeichneten Teile der Berührungskurve ausserhalb der Spinodalkurve liegen. Es ist jedoch auch anders möglich. Der Punkt c' (Fig. 17) ist der Schnittpunkt der Vertikalebene *BC* mit einer Doppeltangente $r\gamma\delta$ (Fig. 8). Liegt nun γ ausserhalb der Spinodalkurve, so ist der Kegel erster Art und damit die Schnittkurve l_1c_1 ganz nach unten konvex. Liegt γ jedoch innerhalb der Spinodalkurve, so ist $l'c'$ über eine bestimmte Strecke nach unten konkav. Aus demselben Grunde wird auch von d' aus die Kurve $d's'$ erst die konkave und später die konvexe Seite nach unten kehren können.

Dass bei obiger Annahme der stabile Teil der Isotherme jedoch dieselbe Form behält, ist wohl leicht einzusehen; und ebenso noch, wenn man auf der Kurve *ZZ* zwischen c' und M' oder R' und d' einen Inflexionspunkt annimmt; denn die oberhalb der Doppeltangente gelegenen Teile der Schnittkurve und also auch die oberhalb der Doppelberührungsebene gelegenen Teile des Kegels können nur labile Lösungen angeben.

Es ist jedoch möglich, dass der Kegel dritter Art ganz seine konkave Seite nach unten wendet. Denkt man sich nämlich in Fig. 8 zwischen δ und q einen Punkt der Spinodalkurve, so liegt δ, der Berührungspunkt der Doppeltangente $r\gamma\delta$, innerhalb der Spinodalkurve und ist der Kegel dritter Art also in der Nähe von c' aus Fig. 17 nach unten konkav. Da nun in den folgenden Schnittkurven der Punkt p (Fig. 8) unterhalb r sinkt, wird der Berührungspunkt von δ in der Richtung von q verschoben, um später wieder nach δ zurückzukehren; es ist nun möglich, dass die Berührungspunkte noch immer alle innerhalb der Spinodalkurve geblieben sind, so dass der Kegel dritter Art ganz nach unten konkav sein wird.

In Fig. 19 ist der Durchschnitt dieses Kegels mit der Vertikalebene BC gezeichnet; hier giebt es nur eine Doppeltangente, also auch nur eine Doppelberührungsebene $PL'M'$ an der Potentialfläche. Projizieren wir die Berührungskurve u. s. w. dieses Kegels auf die Horizontalebene, so erhalten wir, wie leicht einzusehen, wieder die Fig. 12 — jedoch nur, was die stabilen Teile anbetrifft, da sie in Hinsicht auf die labilen ganz anders ist.

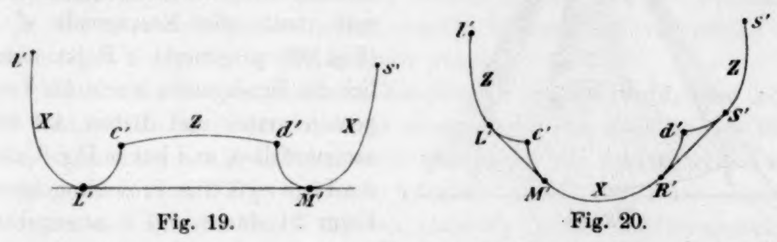


Fig. 19. Fig. 20.

Man könnte sich noch die Frage stellen: ist es in der Fig. 17 nicht möglich, noch eine andere Doppeltangente, z. B. an den Kurven $l'c'$ und $d's'$, zu ziehen und also am Kegel noch eine Doppelberührungsebene anzubringen? Dies ist jedoch unmöglich, und werde ich den Beweis dafür beibringen, sobald ich die ganze Gestalt des Berührungskegels betrachte.

e. Der fünfte Fall ist dem vierten entgegengesetzt. Im Anfang der Drehung der Vertikalebene AD (Fig. 5) haben wir nur die Tangente dritter Art zu betrachten, da r (Fig. 8) immer oberhalb P liegt; wenn r jedoch zum ersten Mal mit P zusammenfällt, fallen die Tangenten erster uud dritter Art zusammen; bei weiterer Verschiebung von r nach unten werden die stabilen Lösungen durch die Tangente erster Art angegeben, um später wieder durch die Tangente dritter Art angegeben zu werden, wenn r wieder oberhalb P gestiegen ist. Der Kegel besteht also wieder aus drei Blättern, im Anfang dritter, danach erster und am Ende wieder dritter Art, so dass dessen Durchschnitt mit der Vertikalebene BC eine Gestalt wie in der Fig. 20 haben wird.

Auf den ersten Blick hat diese Figur eine völlige Übereinstimmung mit der Fig. 17; es giebt jedoch einen sehr grossen Unterschied zwischen beiden, da in Fig. 20 die Kurve XX, also die Schnittkurve erster Art, zwischen den beiden dritter Art liegt, und in Fig. 17 die Schnittkurve dritter Art ZZ zwischen den beiden erster Art.

Die horizontale Projektion der Berührungskurve u. s. w. ist in Fig. 21 angegeben, worin lL und Ss die Projektionen der Berührungskurve dritter Art und MaR die Projektion der Berührungskurve erster

Art angiebt. MbR und LS sind die stabilen Teile der Binodalkurve und L und M sind konjugierte Punkte, da sie auf derselben Doppelberührungsebene liegen; ebenso R und S. Dass die Kurve lL, MaR und Ss in Hinsicht aufeinander eine Lage, wie in der Figur, haben müssen, ist leicht einzusehen, wenn man auch die Erzeugende $c'P$ (Fig. 20) projiziert; $c'P$ ist nämlich die Erzeugende, worin die Tangenten erster und dritter Art zusammenfallen, und hat in Fig. 8 also die Lage $r\gamma\delta$. Die Projektion ist in Figur 21 durch $A\gamma'\delta'$ angegeben, und da γ' auf der Berührungskurve erster Art und δ' auf der der dritten Art liegen muss, so wird die Fortsetzung von RaM durch γ' und die von lL durch δ' gehen müssen.

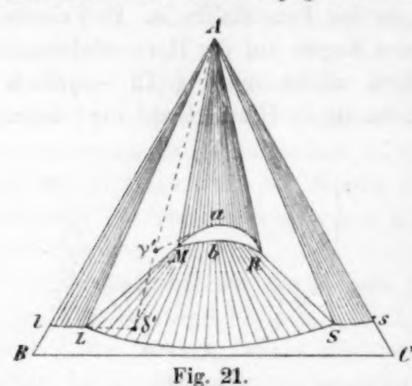


Fig. 21.

Dieselbe Bemerkung über die möglichen anderen Modifikationen der Fig. 17 und die labilen Teile der Fig. 18 sind auch auf Fig. 20 und 21 zu übertragen.

In Fig. 21 haben wir jetzt die folgenden Gleichgewichte:

1. festes A im Gleichgewicht mit Lösungen der Kurven lL MaR oder Ss;
2. eine Lösung auf dem Teile MbR der Binodalkurve mit einer auf dem Teile LS;
3. festes A im Gleichgewicht mit den beiden Lösungen L und M oder mit R und S.

Lösungen innerhalb AlL oder $AMaR$ und ASs sind übersättigt und gehen, unter Absetzung von festem A, in Lösungen der Kurve lL, MaR oder Ss über.

Lösungen innerhalb des Dreiecks ALM oder ARS fallen auseinander in zwei flüssige Schichten und festes A; Lösungen innerhalb $MbRSL$ geben nur zwei flüssige Schichten ohne Absetzung von festem A.

Im vorigen habe ich eine kurzgefasste Darstellung der einfachsten Fälle gegeben, welche auftreten können bei Gleichgewichten, wobei ein Komponent als feste Phase auftritt mit einer Lösung von drei Komponenten, in deren Potentialfläche eine geschlossene Falte auftritt, und wobei also Bildung von zwei Schichten auftreten kann.

Es sind jedoch noch viele andere Fälle möglich, wenn wir die Bedingungen ändern, welche in dieser Abhandlung vorausgesetzt sind.

So haben wir z. B. in Fig. 8 den Punkt r so wenige Male wie nur möglich mit P zusammenfallen lassen; weiter haben wir immer vorausgesetzt, dass die Binodalkurve ganz innerhalb des Dreiecks ABC gelegen sei. Lässt man diese letzte Bedingung hinwegfallen, so treten noch viele andere Isothermen auf, welche jedoch alle als besondere Fälle der beschriebenen betrachtet werden können, und auf welche ich mit einigen Beispielen zurückkommen werde.

Wie ich in den folgenden Abhandlungen zeigen werde, sind noch viel mehr Fälle zu erwarten, wenn neben der einen noch andere feste Phasen auftreten, während bei einer Änderung von Druck oder Temperatur noch neue Fälle auftreten können. Denn statt einer einzigen Falte in der Potentialfläche können mehrere Falten auftreten, welche wie jene entweder geschlossen sind, oder sich bis in die Begrenzungen ABC ausbreiten können; auch können vorher voneinander getrennte Falten unter Umständen zu einer einzigen zusammenfliessen.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. H. A. Lorentz für seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leiden, Anorg.-chem. Universitäts-Laboratorium,
21. Dezember 1896.

Ueber die sogenannte Autoxydation.

Von

Rudolf Ihle.

Unter Autoxydation der Metalle versteht man bekanntlich die Oxydation, welche Metalle, wie Eisen, Zink, Aluminium etc. in lufthaltigem Wasser erleiden. Fügt man dem lufthaltigen Wasser einen Tropfen Natronlauge zu, so bleiben die in dasselbe gelegten Metalle, wenigstens für längere Zeit, völlig blank. Es ist ja eine bekannte Erscheinung, dass eiserne Gefässe nicht rosten, in denen Natronlauge sich befindet.

Der Natronlauge gleich verzögern diesen Oxydationsvorgang auch die Karbonate, Phosphate, Borate der Alkalien und auffallenderweise auch die Nitrite, von denen man eher geneigt ist, anzunehmen, dass sie einen Oxydationsvorgang beschleunigen, als verzögern. Auf diese Eigentümlichkeit der Nitrite machte zuerst Herr Dr. Reisenegger Herrn Prof. Le Blanc aufmerksam, und auf Anregung des letzteren, dem ich dafür meinen Dank ausspreche, habe ich mich eingehender mit den Autoxydationserscheinungen beschäftigt und versucht, dieselben vom Standpunkte unserer modernen Anschauungen zu interpretieren.

Das den eben aufgeführten Salzen entgegengesetzte Verhalten zeigen die löslichen Chloride, Bromide, Jodide, Chlorate, Nitrate, Sulfate — allgemein wohl alle neutral reagierenden Salze — im Gegensatz zu der zuerst genannten Gruppe von Salzen, die mehr oder weniger alkalisch reagierende wässrige Lösungen bilden —, indem sie den Autoxydationsvorgang wesentlich beschleunigen. Es ist ja bekannt und wird z. B. bei der Gewinnung des Kochsalzes sehr unangenehm empfunden, dass eiserne Röhren und Gefässe in Berührung mit Sole nach kurzer Zeit durch Rost zerstört werden.

Im Laboratorium lassen sich die eben erwähnten Beschleunigungen resp. Verzögerungen des Oxydationsvorganges gewisser Metalle unter lufthaltigem Wasser leicht hervorrufen und beobachten. Man bringt blank geputzte Stücke von Eisendraht oder Zinkblech in kleine Bechergläser, übergiesst sie mit destilliertem Wasser und fügt ein paar Tropfen der zu prüfenden Salzlösungen hinzu, während man zum Vergleich ein Glas ohne jeden Salzzusatz stehen lässt.

Schon nach Ablauf eines Tages kann man die verschiedene Geschwindigkeit, mit der die Oxydation des Metalles in den einzelnen Gläsern verlaufen ist, deutlich wahrnehmen.

In den Lösungen der Hydrate, Karbonate, Phosphate, Borate, Nitrite ist das Metall vollständig blank geblieben, während es sich im reinen, salzfreien Wasser und noch stärker in den Lösungen der Chloride, Bromide, Jodide, Nitrate etc. mit Oxydhydrat bedeckt hat.

Da nun diese Oxydationsvorgänge ein treffliches Beispiel abgeben, wie einfach und plausibel mit Hilfe unserer modernen elektro-chemischen Theorien, die wir Arrhenius, Ostwald, Nernst verdanken, bisher rätselhaft gebliebene Erscheinungen gedeutet werden können, so dürften die folgenden Darlegungen wohl ein allgemeineres Interesse beanspruchen, um so mehr, als die sogen. Autoxydationserscheinungen weit verbreitet und bekannt sind.

Bringt man ein Stück Metall mit Wasser in Berührung, so äussert es ein seiner Stellung in der Spannungsreihe entsprechendes Bestreben, Ionen zu bilden, welches man den elektrolytischen Lösungsdruck nennt. Diesem elektrolytischen Lösungsdruck entgegen wirkt der osmotische Druck der vorhandenen Ionen desselben Metalls.

Gemäss der bekannten Nernstschen Formel zur Berechnung der elektromotorischen Kraft

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \ln \cdot \frac{P}{p},$$

in der P den elektrolytischen Lösungsdruck des Metalls, p den osmotischen Gegendruck der Metallionen bedeutet, resultiert das zur Wirkung und daher auch zur Beobachtung gelangende Potential aus dem logarithmischen Verhältnis der beiden gegeneinander wirkenden Kräfte P und p.

Ist nun das Potential π des mit dem Wasser in Berührung gebrachten Metalls beträchtlich grösser, als das des Wasserstoffs unter gewöhnlichen Verhältnissen, wie z. B. das der Alkalimetalle, so entstehen Metallionen auf Kosten der vorhandenen Wasserstoffionen, letztere werden in den neutralen, gasförmigen Zustand übergeführt, und der Prozess geht schnell bis zum vollständigen Verbrauch des Metalls weiter. Liegt dagegen das Potential des Metalls nur wenig höher, als das des Wasserstoffs, wie z. B. das des Zinks, Eisens, Aluminiums etc., so nimmt der Prozess bald einen sehr langsamen Verlauf an und erreicht nahezu einen Gleichgewichtszustand, indem einerseits das Potential des Metalls infolge des durch die entstandenen Metallionen erzeugten osmotischen Gegendrucks abnimmt, andererseits das Potential des Wasser-

stoffs infolge des Anwachsens der Konzentration bis zu einem der Löslichkeitsgrenze des Wasserstoffs im Wasser entsprechenden Maximum zunimmt. Bei Zink und Eisen ist daher in ausgekochtem, also luftfreiem Wasser eine Veränderung der blanken Oberfläche während längerer Zeit dem Ansehen nach nicht zu beobachten.

Enthält aber das Wasser Luft, bez. Sauerstoff, so findet eine Oxydhydratbildung auch bei den zuletzt erwähnten Metallen mit ziemlich grosser Geschwindigkeit statt. Es erklärt sich dies folgendermassen:

Der im Wasser gelöste Sauerstoff hat das Bestreben, negative $(\bar{OH})$-Ionen zu bilden, wodurch das Entstehen positiver Metallionen, das aus den oben dargelegten Ursachen erschwert war, beträchtlich erleichtert wird. Da der verbrauchte Sauerstoff aus der Luft fortwährend sich ergänzt, so wird mit der Zeit alles Metall in Hydroxyd übergeführt.

Wie erklärt sich jedoch der Einfluss der Salze auf die Geschwindigkeit dieser Oxydationsprozesse? Die Neutralsalze, wie Chloride, Bromide, Nitrate etc. beschleunigen den Vorgang, wogegen Natronlauge, sowie die alkalisch reagierenden Salze: Karbonate, Phosphate, Borate, Nitrite etc. ihn verlangsamen. Fügt man daher zu einer z. B. Alkalinitrit enthaltenden Lösung etwas Phenolphtaleïn und so lange vorsichtig verdünnte Schwefelsäure, bis die Rotfärbung eben verschwindet, und bringt nun das Metall in dieselbe, so tritt alsbald Oxydation ein.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass

1. Neutralsalze den Oxydationsvorgang „katalytisch“ beschleunigen, ähnlich wie sie auf die Zuckerinversion beschleunigend wirken, oder wie die salpetrige Säure die Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure vermehrt;

2. die Gegenwart von (OH)-Ionen einen beträchtlichen und zwar verlangsamenden Einfluss auf den Oxydationsvorgang ausüben. Letztere können nun direkt durch Zufügen von Alkalihydrat in die Lösung gelangen, oder erst in derselben durch hydrolytische Spaltung gewisser Salze entstehen. Vernichtet man den grössten Teil der (OH)-Ionen durch Zusatz von Säure, so verschwindet auch die verzögernde Wirkung derselben.

Die Erklärung für diesen Einfluss der (OH)-Ionen liegt auf der Hand.

Das Potential des Sauerstoffs und damit seine Oxydationskraft, seine Neigung, (OH)-Ionen zu bilden, ist abhängig von der Konzentration der bereits in der Lösung vorhandenen (OH)-Ionen. Steigt diese, so fällt das Potential, und die Geschwindigkeit, mit der das Metall

oxydiert wird, nimmt ab; fällt sie, so steigt das Potential des Sauerstoffs, und das Metall wird schneller oxydiert.

Eine Frage bleibt nun noch zu beantworten übrig, die übrigens für die eben gegebene Erklärung des Einflusses der (OH)-Ionen ohne Belang ist. Erfolgt der Oxydationsvorgang wirklich in der einfachen Weise, dass der im Wasser gelöste Sauerstoff direkt (OH)-Ionen liefert, oder bilden sich zunächst aus dem gelösten molekularen Sauerstoff und dem durch das Metall aus dem Wasser verdrängten Wasserstoff als Zwischenprodukt vorübergehend Wasserstoffsuperoxyd, das seinerseits die (OH)-Ionen abgiebt?

Thatsächlich tritt bei der Autoxydation, wie Moritz Traube[1]) nachgewiesen hat, stets Wasserstoffsuperoxyd auf, und Traube schreibt demselben bei diesen Vorgängen eine wesentliche Beteiligung zu.

Nach Traubes Annahme wird zunächst durch Einwirkung des Metalls Wasser in Hydroxyl und Wasserstoff gespalten, ersteres vereinigt sich mit dem Metall zu Oxydhydrat, letzterer aber tritt mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd zusammen, welches jedoch nicht bestehen bleibt, sondern unter dem Einfluss des Metalls in zwei Hydroxyle zerfällt, die sich geradeauf mit dem Metall zu Oxydhydrat verbinden.

Schematisch ausgedrückt haben wir also:

$$\text{I.}\quad Me'' + \begin{matrix} OH.H \\ OH.H \end{matrix} = Me''(OH)_2 + H_2,$$

$$\text{II.}\quad H_2 + O_2 = H_2O_2,$$

$$\text{III.}\quad Me'' + H_2O_2 = Me(OH)_2.$$

Gemäss dieser Traubeschen Hypothese müsste sich also eine wässrige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gegen Metalle wie Zink, Eisen etc. genau so verhalten, wie luft- resp. sauerstoffhaltiges Wasser. In der That trifft diese Vermutung, wie ich mich überzeugt habe, zu, und auch die beschleunigenden und verzögernden Wirkungen der angeführten Gruppen von Salzen resp. der Konzentration vorhandener (OH)-Ionen lassen sich in hervortretendem Masse bei Einwirkung verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösungen auf Eisen oder Zink beobachten.

Van't Hoff hat auf der diesjährigen Naturforscher-Versammlung zu Frankfurt a. M. einen Vortrag über den Vorgang der langsamen Oxydation resp. über die Aktivierung des Sauerstoffs durch Phosphor, Triäthylphosphin und Aldehyde gehalten. Da diese Vorgänge den Autoxy-

[1]) Berl. Ber. **15a**, 663 (1882); **18b**, 1887 (1885); **22a**, 1496 (1889); **22b**, 3057 (1889); **26b**, 1471 (1893).

dationen der Metalle ganz analog sind, so findet vielleicht auch bei jenen Bildung von Wasserstoffsuperoxyd statt, und möglicherweise steht damit die Aktivierung des Sauerstoffs in Verbindung.

Das Wasserstoffsuperoxyd besitzt die eigentümliche Fähigkeit, sowohl + Wasserstoffionen, als auch — Hydroxylionen zu bilden; mit anderen Worten: es kann sowohl Reduktions- als auch Oxydationsmittel sein. Welche von diesen beiden entgegengesetzten Wirkungen eintritt, hängt ausschliesslich von dem Körper ab, mit dem es zusammenkommt. Hat dieser stärkere Oxydationskraft, als das Wasserstoffsuperoxyd, so liefert letzteres Wasserstoffionen, ist also Reduktionsmittel; hat dieser aber stärkere Reduktionskraft, so liefert es (OH)-Ionen und ist Oxydationsmittel, wie z. B. vielen Metallen gegenüber.

Der Verlauf der meisten Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds mit andern Körpern wird sich daher ohne weiteres voraussagen lassen, wenn man das Potential des Wasserstoffsuperoxyds und das des damit zusammengebrachten Körpers kennt.

Ich habe mich daher mit der Ermittlung des Potentials des Wasserstoffsuperoxyds eingehender beschäftigt.

Leider führten meine Potentialbestimmungen zu keinem sicheren Wert, da die Beschaffenheit der Platinelektroden einen ziemlich grossen Einfluss auf die Beobachtungen ausüben. So fand ich z. B. in einer schwach angesäuerten Wasserstoffsuperoxydlösung von 1·29 % H_2O_2, mit einer Normal-Elektrode kombiniert, den Potentialsprung zwischen der Lösung und

1. einer blanken Platinelektrode = — 1·034 Volt,
2. einer mit Platinschwarz überzogenen und dann ausgeglühten Elektrode = — 1·009 Volt,
3. einer mit Platinschwarz überzogenen und darauf aber nicht ausgeglühten Elektrode = — 0·982 Volt.

Die gefundenen Zahlen gelten daher nur für eine bestimmte Elektrode und können nur annähernd eine allgemeine Gültigkeit beanspruchen.

Da an Elektroden, die mit Platinschwarz überzogen sind, infolge der katalytisch zersetzenden Wirkung desselben auf das Wasserstoffsuperoxyd stets Gasentwicklung stattfindet, so habe ich mich bei meinen Versuchen einer und derselben blanken Elektrode bedient, auf die sich auch alle nachfolgenden Zahlen beziehen.

Wie das Potential des Sauerstoffs, so ist auch das des Wasserstoffsuperoxyds bedingt durch das logarithmische Verhältnis der Tendenz (OH)-Ionen zu bilden (P) und des entgegenwirkenden Druckes der vorhandenen (OH)-Ionen (p).

Die Grösse P wächst, wenn auch nur sehr gering, mit der Konzentration der Lösung von Wasserstoffsuperoxyd.

In folgenden mit gleichen Mengen Schwefelsäure versetzten Lösungen wurden die nebenstehenden Potentiale gefunden:

Gehalt an H_2O_2	π
2·72 %	— 1·087 Volt
1·42	— 1·075
0·64	— 1·032

In Bezug auf den osmotischen Druck der (OH)-Ionen (p) gilt dasselbe, was ich schon oben beim Potential des Sauerstoffs erläutert habe. Drückt man den in einer neutralen Wasserstoffsuperoxydlösung vorhandenen Betrag von (OH)-Ionen durch Zufügen von H-Ionen (Säure) herab, so muss das Potential steigen; vermehrt man umgekehrt diesen Betrag durch Zufügen von (OH)-Ionen (Alkali), so sinkt das Potential. Führt man den Versuch in der Weise aus, dass man zu einer vollkommen neutralen Lösung von Wasserstoffsuperoxydlösung nach und nach bekannte Mengen von Schwefelsäure zufügt und nach jedesmaligem Zusatz das Potential bestimmt, und trägt darauf in ein Koordinatensystem als Abscissen die zugefügten Mengen Schwefelsäure, als Ordinaten die entsprechenden Potentiale auf, so erhält man in der That das Bild einer logarithmischen Kurve, wovon ich mich durch Versuche überzeugt habe.

Das Potential des Wasserstoffsuperoxyds gegen meine blanke Platinelektrode wurde

in saurer Lösung zu — 1·078 Volt,
in alkalischer Lösung zu — 0·367 „

ermittelt.

Körper, deren Potential zwischen diesen beiden Zahlen liegen, werden demnach in saurer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, in alkalischer dagegen reduziert werden.

Es mögen die folgenden drei Beispiele hierfür genügen:

1. Bromsilber in Bromkalium hat das Potential — 0·42 [1]). Übergiesst man Bromsilber mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd, so wird es nach kurzer Zeit grau, durch abgeschiedenes metallisches Silber. Alkalisches Wasserstoffsuperoxyd lässt sich somit als photographischer Entwickler benutzen. Führt man den Versuch in saurer Lösung aus, so bleibt das Bromsilber, selbst unter starker Belichtung, völlig unverändert.

2. Das Potential des Ferridcyankaliums beträgt nach meinen Messungen in angesäuerter Lösung — 1·021 Volt, in alkalischer Lösung

[1]) Bredig, Jahrbuch für Photographie 1895. Die elektromotorische Skala der photographischen Entwickler.

— 0·886 Volt. Vergleicht man diese Zahlen mit den entsprechenden des Wasserstoffsuperoxyds, so lässt sich schon vor Anstellung des Versuchs sagen, dass Wasserstoffsuperoxyd und Ferridcyankalium in saurer Lösung, da beide annähernd das gleiche Potential haben, nicht, oder nur sehr langsam aufeinander wirken werden; in alkalischer Lösung dagegen, in der das Potential des Wasserstoffsuperoxyds um etwa 0·5 Volt unter dem des Ferridcyankaliums liegt, muss ersteres *H*-Ionen liefern und letzteres rasch in das Ferrosalz überführen. In der That ist dies eine bekannte Reaktion, die auch ihres glatten und schnellen Verlaufes wegen von Quincke[1]) zur gasvolumetrischen Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds in Vorschlag gebracht worden ist.

3. Das Potential der Chromsäure habe ich in mit Schwefelsäure versetzter Lösung zu — 1·440 Volt, in alkalischer Lösung zu — 0·460 — 0·500 Volt gemessen. Beim Vergleich dieser Zahlen mit denen des Wasserstoffsuperoxyds ergiebt sich, dass die Verhältnisse hier gerade umgekehrt liegen, wie wir sie soeben zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Ferridcyankalium kennen gelernt haben. In alkalischer Lösung sind hier die Potentiale nahezu gleich; Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumchromat wirken nicht merklich aufeinander ein. In saurer Lösung aber liegt das Potential der Chromsäure um 0·4 Volt höher, als das des Wasserstoffsuperoxyds, und in der That reduziert letzteres die Chromsäure alsbald zu Chromsulfat.

Aus diesen Beispielen ersieht man, wie wichtig es ist, die Potentiale der in chemische Wechselwirkung tretenden Stoffe zu kennen, da man dadurch in den Stand gesetzt ist, den Verlauf chemischer Reaktionen voraussagen zu können. In dem Aufsatz: „Über das Chemometer“ hat Professor Ostwald die Bedeutung der Potentialbestimmung in diesem Sinne zuerst ausgesprochen und dadurch das Studium der Oxydations- und Reduktionsketten von neuem angeregt.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **31**, 1 (1892).

Leipzig, Dezember 1896.

Einige Beiträge
zur Kenntnis isomorpher Mischkrystalle.

Von

H. Ambronn und M. Le Blanc.

(Zweite Mitteilung.)

Vor etwa zwei Jahren haben wir unter diesem Titel in den Berichten der mathem.-phys. Klasse der Königl. Sächs. Ges. der Wiss. 1894, S. 173—184 (siehe auch diese Zeitschr. **16**, Ref. 179) einige uns bemerkenswert erscheinende Beobachtungen über isomorphe Mischkrystalle mitgeteilt, die uns damals zu der Ansicht führten, dass es sich bei den isomorphen Mischungen nicht um molekulare Durchdringung, sondern um ein gröberes Gemenge handle. Weitere Erörterungen und Prüfung der einschlägigen Verhältnisse hatten wir uns für später vorbehalten. Leider haben uns äussere Umstände längere Zeit an der Fortsetzung der Arbeit gehindert und jetzt verhindern sie, da der eine von uns seinen Wohnsitz wechselt, die Beendigung. Im folgenden wollen wir die in der Zwischenzeit gemachten Erfahrungen, sowie die Äusserungen anderer Autoren über unsere damalige Ansicht kurz besprechen.

Um mit letzteren zu beginnen, sei an eine Mitteilung von F. W. Küster, „Über das Wesen isomorpher Mischungen" (diese Zeitschr. **16**, 525), erinnert. Ohne selbst einen Versuch auszuführen, glaubt Küster, dass die vorliegenden Versuche notwendig zu einem unserer Ansicht entgegengesetzten Schluss führen. Auf die hauptsächlichsten Stützen seines Glaubens wollen wir näher eingehen. Für die Schmelztemperatur von isomorphen Gemischen hatte er früher an mehreren Beispielen festgestellt, dass sie aus den Schmelzpunkten der Komponenten nach der Mischungsregel unter Zugrundelegung molekularer Verhältnisse berechenbar seien. Diese Thatsache hält er nun für „absolut unvereinbar" mit unserer Ansicht: „denn es wäre nicht zu verstehen, wie ein mechanisches Gemenge zweier Substanzen einen einheitlichen, scharf berechenbaren Schmelzpunkt zeigen könnte". Darauf ist zu erwidern, dass wir niemals der Meinung gewesen sind, dass es sich bei den isomorphen Mischungen um ein wirklich „mechanisches Gemenge" handeln könne. Der Umstand, dass die Körper zusammenkrystallisieren und die Mischkrystalle sich nicht ohne weiteres, d. h. ohne Arbeitsleistung, wieder in ihre Komponenten trennen lassen, lehrt doch zur Genüge, dass hier

ganz andere Verhältnisse vorliegen. Merkwürdigerweise sind wir von noch Mehreren in dieser Hinsicht missverstanden worden. Das Missverständnis mag daher rühren, dass wir die Ähnlichkeit, die zwischen den beiden Systemen besteht, etwas stark hervorgehoben hatten. Bei den isomorphen Mischungen konnten wir keinen einheitlichen Brechungsexponenten beobachten, wir schoben das darauf, dass die eingelagerte Substanz schon zu grosse Molekularkomplexe bildete, und fuhren fort: „Bei einem mechanisch hergestellten Gemenge .... lässt sich bei dieser Methode ebensowenig eine Grenze der Totalreflexion beobachten." Dass wir mit diesem Satze die beiden Systeme nicht identifizieren wollten, dürfte wohl einleuchtend sein. Wie sich bei der von uns angenommenen Konstitution der Mischkrystalle die Schmelzpunkte gestalten sollen, lässt sich theoretisch gar nicht voraussagen, wir sehen jedoch keinen Grund, aus welchem die gefundenen Gesetzmässigkeiten mit unserer Konstitutionsannahme unvereinbar sein sollten. Sodann ist doch auch zu erwägen, dass die Schmelzpunktsregelmässigkeiten nicht bei den Stoffen beobachtet worden sind, an denen wir unsere Versuche gemacht haben, und eine Verschiedenheit in dem Verhalten wäre nicht ausgeschlossen. So lange nicht weitere Versuche vorliegen, können wir unsere Annahme mit den von Küster gefundenen Regelmässigkeiten als „absolut vereinbar" ansehen.

Ferner bemerkt Küster zu dem von uns über die Bildung eines Gerüstes Gesagten: „Die Autoren schliessen nun, dieses Gerüst müsse schon in dem unverletzten Krystall vorhanden gewesen sein. Das ist aber ein Fehlschluss; denn ein solches Gerüst — ob fest, ob in einzelne Kryställchen zerfallend, ist vollständig nebensächlich — muss auch entstehen, wenn aus einem Mischkrystall mit molekularer Durchdringung der eine Bestandteil in der angegebenen Weise herausgelöst wird. Dadurch, dass die mit den Baryumnitratmolekeln in einem gewissen Punktsystem vereinigten Bleinitratmolekeln in Lösung gehen, werden erstere isoliert, d. h. sie gehen auch in Lösung, aber nur ganz vorübergehend, da ja die Lösung für diese Art von Molekeln (resp. deren Ionen) bereits gesättigt war und die momentane Übersättigung sofort durch den Einfluss des anliegenden Krystalls wieder aufgehoben wird. Die vorübergehend entweder ganz oder doch teilweise isolierten Baryumnitratmolekeln werden unmittelbar die Lücken ausfüllen, die in dem Aufbau des Krystalles durch das Herauslösen des Bleinitrats entstehen, und sie werden sich so allmählich um eine grosse Anzahl neuer Krystallisationszentren ablagern .... Die neuen Krystallisationen können je nachdem zu einem zusammenhängenden Gerüst verwachsen, sie können aber auch

zu einem Haufwerk kleiner Kryställchen zerfallen; es wird sich das mit der Natur der Substanz und mit äusseren Verhältnissen ändern.“ Eine gewisse Anschaulichkeit wird man der Schilderung nicht absprechen, aber als beweisend kann sie nicht angesehen werden. Erstens waren unsere Lösungen niemals so vollkommen gesättigt, dass sie nicht noch neue Substanz aufzulösen vermocht hätten, und sodann ist es auch gar nicht wahrscheinlich, dass die in der Nähe des Krystalls zeitweise auftretende Übersättigung sofort durch den Einfluss des Krystalls wieder aufgehoben wird. Wir verweisen hier auf die Erfahrungen von Th. Paul[1]), dem es in Tagen und Wochen nicht gelang, trotz Gegenwart fester Substanz, die Übersättigung mancher Lösungen aufzuheben. Ähnliche Erfahrungen haben wir speziell mit übersättigten Lösungen eines Gemisches von Blei- und Baryumnitrat gemacht, die durch Hinzufügen einer der Komponenten oder eines Mischkrystalls erst nach längerer Zeit beim steten Umrühren zur Krystallisation zu bringen waren. Ein Wachstum des hinzugefügten Kryställchens ist uns nicht aufgefallen. Schliesslich lehrt ein von uns unter dem Mikroskop angestellter Versuch die Unzulänglichkeit der Küsterschen Erklärung besonders deutlich. Wir stellten zwischen Deckgläschen und Objektträger eine dünne Schicht eines Mischkrystalls, z. B. von Baryum- und Bleinitrat, her und liessen zu dem trockenen Krystall ungesättigte Lösung oder auch reines Wasser zufliessen. Die Auflösung, die wir unter dem Mikroskop beobachteten, erfolgte in derselben Art, wie bei gesättigter Lösung, nur schneller. Es rundeten sich bei dem Vorgang der Lösung nicht die Kanten ab, sondern in der dünnen Krystallschicht entstanden ziemlich regelmässige Löcher, und in kurzem lag das charakteristische Gerüst, das wir schon früher beschrieben hatten, vor unsern Augen. Mit der Zeit löste sich dann dieses selbst auf. Der Vorgang, der kaum wenige Minuten dauert, lässt sich ausgezeichnet verfolgen. Von einer „Umkrystallisation‘ ist nichts zu bemerken, sie giebt unter dem Mikroskope ganz andere Bilder, wie wir in unserer ersten Mitteilung besonders betont haben, und erscheint bei dem angewandten Verfahren überhaupt ausgeschlossen.

In Bezug auf eine weitere von uns angeführte Thatsache, die Küster „direkt für die molekulare Durchdringung“ zu sprechen scheint, ist zu bemerken, dass es sich hier wieder um ein Missverständnis handelt. Wir haben angegeben, „dass beim Pulverisieren der stark doppelbrechenden Mischkrystalle von Baryum- und Bleinitrat selbst kleine Splitter, die nicht grösser sind, wie die beim Herauslösen des Bleinitrats entstehenden Löcher, noch deutliche Doppelbrechung zeigen, während

[1]) Diese Zeitschr. 14, 112.

z. B. schlecht gekühlte Gläser mit starker Doppelbrechung nach dem Pulverisieren an so kleinen Teilchen keine Doppelbrechung mehr erkennen lassen". Wir haben hiermit gemeint, dass einzelne, nicht alle — wie Küster meint — so kleine Teilchen bei den Mischkrystallen im Gegensatz zum Glase doppelbrechend sind.

Schliesslich wird unsere Beobachtung, dass wir für die pulverisierten Mischkrystalle nach dem von dem einen von uns angegebenen Verfahren[1]) keinen Brechungsexponenten finden konnten, als selbstverständlich hingestellt, da ja die Krystalle doppelbrechend seien. Küster hätte sich hier vielleicht fragen können, ob nicht ein besonderer Grund vorliege, dass wir diesen scheinbar selbstverständlichen und naheliegenden Schluss nicht gezogen haben, und die Krystalle selbst sich einmal ansehen sollen: Der Grad der Doppelbrechung ist zu gering, als dass dadurch eine in Betracht kommende Störung bei der Bestimmung des Brechungsexponenten hätte verursacht werden können[2]).

Man kann annähernd die Differenz der beiden hierbei in Betracht kommenden Brechungsexponenten angeben. Krystalle von 1 mm Dicke, die ungefähr 5 % Bleinitrat enthielten, ergaben für Licht von $0{\cdot}5\,\mu$ eine Phasendifferenz von etwa $\frac{\lambda}{4}$. Nach der Gleichung:

$$(n_1 - n_2)\,\frac{d}{\lambda} = \delta$$

wo n_1 und n_2 die beiden Brechungsexponenten, d die Dicke der Krystallplatte, λ die Wellenlänge und δ die Phasendifferenz bedeuten, lässt

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 433.

[2]) Bei dieser Gelegenheit sei folgendes berichtigt. Ich hatte bei Beschreibung meiner Methode (l. c.) angegeben, dass sie sich auch zur Bestimmung von Brechungsexponenten des ordentlichen Strahles optisch einaxiger Körper eigne, und mich dabei auf den Versuch an Ferrocyankalium gestützt, der, wenn auch die Erscheinungen nicht mehr so charakteristisch wie bei den optisch isotropen Stoffen waren, doch mit genügender Deutlichkeit einen Brechungsexponenten lieferte, welcher dem bekannten des ordentlichen Strahles sehr nahe lag. Nun ist aber zu beachten, dass das Ferrocyankalium schwach doppelbrechend ist. Nimmt man z. B. einen schwach doppelbrechenden optisch zweiaxigen Krystall wie das schwefelsaure Kalium ($\alpha = 1{\cdot}4932$, $\beta = 1{\cdot}4946$, $\gamma = 1{\cdot}4980$), so erhält man ebenfalls noch eine ziemlich scharfe Grenze, die für n der Flüssigkeit $= 1{\cdot}4950$ am schärfsten ist. Es stellt diese Erscheinung so eine Art mittleren Brechungsexponenten dar. Für einaxige stark doppelbrechende Krystalle wie Natriumnitrat ist eine Andeutung der Erscheinung nirgends mehr zu bemerken, und es eignet sich demnach meine Methode nicht für den angegebenen Zweck. Eine eindringende Überlegung lässt übrigens auch theoretisch dasselbe Ergebnis voraussehen.

M. Le Blanc.

sich in diesem Falle der Wert $n_1 - n_2 = 0{\cdot}00006$ berechnen. Trotz dieser sehr geringen Doppelbrechung lässt sich mit dem empfindlichen Gipsplättchen Rot I. Ordnung auch an kleinen Splittern, in denen δ nur etwa gleich $\frac{\lambda}{100}$ ist, doch noch ganz deutlich Doppelbrechung nachweisen.

Ein anderer Forscher, der sich gegen unsere Ansicht geäussert hat, ist R. Brauns (N. Jahrb. f. Min. 1896). Der grösste Teil seiner Einwendungen ist den Küsterschen ähnlich; darauf brauchen wir demnach nicht mehr einzugehen. Sodann sagt Brauns: „Zunächst ist die Frage, wie sich in isomorphen Mischkrystallen die Brechungsexponenten mit der Mischung ändern, schon durch andere Untersuchungen dahin beantwortet worden, dass die Änderung proportional mit der Zusammensetzung erfolgt, eine Entscheidung der Frage ist also schon gegeben..." Wir können diesem Ausspruch nicht beipflichten, denn wir halten die hierüber vorliegenden Untersuchungen nicht für einwandsfrei, worauf wir auch auf der ersten Seite unserer Abhandlung hingewiesen haben. Wir hatten ja selbst an den Pulvern solcher Mischkrystalle einen einheitlichen Brechungsexponenten überhaupt nicht auffinden können, ein Umstand, der doch vor allem erklärt werden musste und über den Brauns ganz hinweggeht. Wir kommen weiterhin noch auf diesen Punkt zurück.

Wir wollen noch erwähnen, dass wir privatim auch einige zustimmende Äusserungen erhalten haben.

Insgesamt glauben wir sagen zu müssen, dass alle diese theoretischen Auslassungen nichts zur Klärung der Angelegenheit beigetragen haben. Weitere Versuche waren dazu nötig.

Unsere Ansicht von der Konstitution der Mischkrystalle stützte sich auf das Nichtvorhandensein eines Brechungsexponenten bei dem Pulver der Mischkrystalle und auf das Zurückbleiben des unveränderten Gerüstes bei der Auflösung. Beide Punkte ergänzten und erklärten sich gegenseitig. Die Ansicht vom unveränderten Gerüst wurde verstärkt durch die schon oben erwähnten Versuche mit reinem Wasser, und es ist auch jetzt noch unsere Meinung, dass hier ein Umkrystallisieren undenkbar ist. War nun unsere Annahme von der Konstitution der Mischkrystalle zutreffend, so war zu erwarten, dass sich bei den ausserordentlich dünnen Krystallschichten, die man zwischen Deckgläschen und Objektträger herstellen kann, falls die beiden Komponenten genügend verschieden und intensiv genug gefärbt waren, die eingelagerten Molekularkomplexe von der anders gefärbten Umgebung an manchen Stellen erkennbar abheben würden. Ein geeignetes Objekt bieten die

Mischkrystalle von Kaliumpermanganat und Kaliumperchlorat. Bei verschiedenen Präparaten konnten wir unter dem Mikroskop in der That dünne Lamellen bemerken, die regelmässig verteilte weisse Punkte auf rotem Untergrunde darboten.

Die Präparate wurden in folgender Weise hergestellt. Kleine Mengen der Lösung, die sich zwischen Objektträger und Deckgläschen befanden, wurden durch Druck auf das letztere in so dünne Schichten ausgebreitet, dass die Newtonschen Ringe sich zeigten. Die sehr dünnen Krystalle, die dann beim Verdunsten in den Farben der I. und II. Ordnung entstanden, zeigten zum grössten Teile regelmässig begrenzte und verteilte weisse Flecken in einem roten Gerüste. Der Anblick war sehr überraschend, und da wir bei mehrfachen Wiederholungen immer wieder diese Bilder erhielten, so glaubten wir, dass hier in der That ein Gebilde vorliege, das eine grosse Ähnlichkeit mit der von uns für die Mischkrystalle von Baryum- und Bleinitrat angenommenen Struktur hätte. Bei so dünnen Schichten ist die Entscheidung, ob Luft oder etwas anderes Farbloses vorliegt, durch mikroskopische Beobachtung nur schwer zu fällen. Gerade wegen der Regelmässigkeit des Auftretens der weissen Stellen hielten wir aber die Möglichkeit, dass sie Luftlücken seien, für nahezu ausgeschlossen. Und doch waren sie Luftlücken; denn als wir nämlich zur Kontrolle dieselben Versuche mit reinem Kaliumpermanganat anstellten, erhielten wir ganz dieselben Bilder.

Diese Versuche brachten uns weiter auf den Gedanken, das Verhalten der einen Komponente in festem Zustande gegenüber der in Bezug auf die andere Komponente gesättigten Lösung zu prüfen. Wir stellten uns wieder dünne Schichten von Kaliumpermanganat und Bleinitrat unter dem Deckgläschen her und beobachteten ihr Verhalten im Mikroskop, während wir annähernd gesättigte Kaliumperchlorat-, bezw. Baryumnitratlösung zufliessen liessen. Was wir sahen, überraschte uns sehr: dieselben Gerüste entstanden zuerst wie bei den Mischkrystallen, der Auflösungsvorgang war ein ganz ähnlicher. Nach dieser Beobachtung war es klar, dass man nicht berechtigt ist, aus dem Gerüst der Mischkrystalle den Schluss auf ihre Konstitution zu ziehen, den wir gezogen hatten. Überaus merkwürdig bleibt dies Auftreten des Gerüstes sowohl bei den Mischkrystallen, wie beim reinen Kaliumpermanganat und Bleinitrat. Bei andern Stoffen tritt eine solche Erscheinung nicht auf, z. B. dünne Schichten von Natriumnitrat lösen sich in gesättigter Silbernitratlösung glatt, ohne Auftreten von Ätzfiguren oder Gerüsten, mit Abrundung der Kanten; ebenso Silbernitrat in gesättigter Natriumnitratlösung, Chlorkalium in gesättigter Chlornatriumlösung, Chlornatrium

in gesättigter Chlorkaliumlösung. In den beiden letzten Fällen sah man einzelne grössere, nicht gleichmässig orientierte Würfel der gelösten Stoffe sich auf der Oberfläche und in der Nähe der sich lösenden Krystalle ausscheiden.

Nachdem auf diese Weise auch der von uns angenommene Grund hinfällig geworden war, aus dem die pulverisierten Mischkrystalle keinen Brechungsexponenten zeigen sollten, galt es, diese Angelegenheit noch zu klären.

Alle Forscher, die zu optischen Zwecken sich Mischkrystalle hergestellt hatten, haben diese durch allmähliche Krystallisation aus einer möglichst grossen Lösungsmenge bei nur annähernd konstanter Temperatur gewonnen; hierbei ist nun aber nicht zu umgehen, dass ein solcher Krystall sich aus Schichten von wechselnder Zusammensetzung aufbaut. Da der Brechungsexponent durch Totalreflexion bestimmt ist, kommt für diesen nur die Zusammensetzung der oberen Schicht in Betracht; inwieweit diese von der Zusammensetzung der andern Schichten abweicht, ist gar nicht abzusehen. Jedenfalls können die bisherigen Bestimmungen, nach denen die Brechungsexponenten der Mischkrystalle direkt aus der Zusammensetzung und den Brechungsexponenten der Komponenten nach der Mischungsregel scharf berechenbar sein sollen, nicht als einwandsfrei angesehen werden, zumal die Brechungsexponenten der Komponenten nur um wenige Einheiten der zweiten Dezimale voneinander verschieden waren. Was speziell die Messungen an den Mischkrystallen von Kalium- und Thalliumalaun anlangt[1]), so ergiebt sich nach Dufet unter Zugrundelegung des von Soret für Thalliumalaun gefundenen Wertes $n = 1{\cdot}4975$ strenge Proportionalität. Es erscheint aber sehr zweifelhaft, ob der Wert für Thalliumalaun richtig ist. Soret[2]) giebt als Dichte für seinen untersuchten Alaun 2·257 an, während sie nach Retgers 2·318 ist, und John A. Craw[3]) findet als Brechungsexponent für seinen auf Reinheit geprüften Thalliumalaun $n = 1{\cdot}4941$. Es wäre wünschenswert, wenn die Angelegenheit nochmals von anderer Seite untersucht würde. Legt man den Crawschen Wert zu Grunde, so ist von strenger Proportionalität keine Rede mehr.

Liest man endlich die Abhandlung von Fock[4]) über solche Messungen an Mischkrystallen nach, so sieht man, wie unsicher und wenig scharf sie sind.

---

[1]) Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 955.

[2]) Beibl. (1885); Compt. rend. **99**, 867 u. 1000 (1884).

[3]) Diese Zeitschr. **19**, 278 (1896).

[4]) Zeitschr. f. Krystallogr. **4**, 583 (1880).

Wenn nun auch aus den angeführten Gründen den bisher vorliegenden Messungen kein besonderes Gewicht zugeschrieben werden konnte, so waren doch ebensowenig unsere früheren Messungen einwurfsfrei. Es war wohl denkbar, dass unsere Mischkrystalle, wenn wir auch bei verhältnismässig sehr konstanter Temperatur [1]) die Krystallisation hatten vor sich gehen lassen, ebenfalls aus Schichten von verschiedener Zusammensetzung bestanden. Beim Pulverisieren erhielten wir dann Partikelchen von verschiedener Zusammensetzung, und ein solches Gemenge konnte möglicherweise keinen Brechungsexponenten mehr zeigen. Wir richteten also unser Augenmerk vor allem darauf, homogene Krystalle zu erhalten. Hierzu boten sich zwei Wege. Einmal wurde eine wenig übersättigte Lösung des Gemisches hergestellt und bei konstanter Temperatur und stetem Rühren zur Ausscheidung von Mischkrystallen gebracht. Die Menge der Lösung musste natürlich so gross sein, dass durch die Ausscheidung so gut wie keine Konzentrationsänderung bewirkt wurde. Sodann wurde die eine Komponente in fein verteiltem, festem Zustande in eine Lösung gegeben, die in Bezug auf sie gesättigt war und ausserdem eine bestimmte Menge der andern isomorphen Komponente enthielt. Diese Mischung rotierte dann bei konstanter Temperatur Tage und Wochen lang [2]) bis zur Herstellung des Gleichgewichts, das durch Untersuchung der festen Substanz festgestellt wurde. Änderte sich die Zusammensetzung des festen Stoffes, die bei der angewandten Mischung von Baryum- und Bleinitrat durch elektrolytische Bestimmung des Bleis leicht festzustellen war, innerhalb ca. 14 Tagen nicht mehr, nachdem vorher eine beträchtliche Änderung fortdauernd stattgefunden hatte, so lag die Wahrscheinlichkeit eines Gleichgewichtszustandes vor, die dann noch durch weitere optische Prüfung bestätigt wurde.

Mitunter verfuhren wir auch so, dass die feste Substanz zusammen mit der Lösung erhitzt wurde, bis auch sie aufgelöst war, und dann die ganze Flasche schnell in den rotierenden Apparat gebracht wurde. — Es ist bemerkenswert, dass man auf diesem Wege innerhalb einiger

---

[1]) Es mag hier in Bezug auf eine Äusserung von **Brauns** bemerkt werden, dass die Versuche in einem besonders eingerichteten Raume des hiesigen Botanischen Instituts angestellt wurden. In diesem Raume sind die Schwankungen der Temperatur so geringfügig, dass sie unter den obwaltenden Versuchsbedingungen — grosse Flüssigkeitsmengen — mit vollem Rechte zu vernachlässigen waren. Über die Einrichtung dieses Zimmers und die darin beobachteten Schwankungen der Temperatur vergl. **Pfeffer**: Ein Zimmer mit konstanten Temperaturen. Ber. d. deutschen Botan. Ges. (1895), **13**, 49.

[2]) Diese Zeitschr. **9**, 606 (1892).

Wochen — die Zeit wechselt und ist unter anderem von der Korngrösse des am Boden liegenden Pulvers abhängig — Kryställchen erhält, die bei der Untersuchung, soweit natürlich die Genauigkeit der Methode geht, sich als homogen erwiesen.

Was nun die optische Untersuchung anlangt, so war das frühere Verfahren leider nicht anwendbar, da die Kryställchen zu viel Lufteinschlüsse enthielten. Es wurde deshalb die von H. Ambronn angegebene Methode[1]) benutzt, die es ermöglicht, auch an kleinen Splittern unter dem Mikroskop die Brechungsexponenten ziemlich genau festzustellen. Das Verfahren war folgendes: Die in der eben angegebenen Weise erhaltenen Kryställchen wurden zwischen Deckglas und Objektträger durch Druck zersplittert und nun in Flüssigkeiten von verschiedenen Brechungsexponenten eingeschlossen. Diese Flüssigkeiten waren Gemische von Monobromnaphtalin und Xylol, und die Unterschiede der Brechungsexponenten zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Gemischen betrug 0·005, so dass man in der Lage war, durch Ausprobieren dasjenige Gemisch leicht zu finden, in dem die Konturen der Splitter die charakteristischen Färbungen — bei Beobachtung im weissen Lichte — zeigten. Sodann konnte bei Beobachtung im Natriumlicht und geringer Variierung des Brechungsexponenten der Flüssigkeit ein Gemisch hergestellt werden, in dem die Konturen so gut wie vollständig verschwanden. Die Lufteinschlüsse in den Krystallteilchen waren dabei ein willkommenes Mittel, um den Ort, wo die Splitter lagen, festzustellen und dann genau zu prüfen, ob die äusseren an die Flüssigkeit grenzenden Konturen noch sichtbar waren oder nicht. Es war also möglich auf diese Weise die Brechungsexponenten für die D-Linie mit hinreichender Genauigkeit festzustellen.

Es wurde eine grössere Anzahl derartiger Bestimmungen ausgeführt, aber die bisher erhaltenen Resultate entsprachen leider nicht den Erwartungen. Zwar konnte festgestellt werden, dass bei vielen in der oben angegebenen Weise hergestellten Kryställchen ein einheitlicher Brechungsexponent vorhanden war, aber die Abweichungen der beobachteten von den aus den Analysen berechneten Werten waren zu schwankend. Die Differenzen lagen häufig schon in der zweiten Dezimale, und die beobachteten Werte waren in der Regel höher als die berechneten. Bei manchen Proben konnte eine Bestimmung der Brechungsexponenten überhaupt nicht ausgeführt werden, da sie sich als inhomogen erwiesen. Es waren nämlich einzelne Splitter noch deutlich sichtbar, während die Konturen anderer verschwanden. Mit Bezug auf die weiterhin folgende

[1]) Ber. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. 1896; Sitzg. vom 13. Januar.

Schlussbemerkung sei hervorgehoben, dass diejenigen Kryställchen, an denen ein einheitlicher Brechungsexponent bestimmt werden konnte, keine bemerkbare Doppelbrechung mehr besassen.

Warum nun aber auch in den Fällen, wo anscheinend Homogenität vorlag, die Beobachtungen mit den Berechnungen nicht stimmten und auch keine nähere gegenseitige Berechnung erkennen liessen, das lässt sich zur Zeit nicht übersehen. Auf Beobachtungsfehler, die etwa durch die angewandte Methode bedingt wären, können solche erhebliche Differenzen kaum zurückgeführt werden, denn mittels dieses Verfahrens ist man in der Lage, die Bestimmung des Brechungsexponenten bis zur dritten Dezimale genau auszuführen. Durch weitere Versuche, die auszuführen wir leider verhindert sind, wird sich ja die Angelegenheit klären lassen.

Jedenfalls aber lassen diese Versuche erkennen, dass man mit der Annahme der Homogenität der Mischkrystalle sehr vorsichtig sein muss, denn selbst in den Fällen, wo sich im Verlauf mehrerer Wochen das Gleichgewicht hätte herstellen können, war doch noch manchmal deutlich nachweisbare Inhomogenität vorhanden. Man kann deshalb wohl sagen, dass bei den allermeisten Untersuchungen, die bisher an Mischkrystallen angestellt worden sind, sicherlich keine homogenen Objekte benutzt worden sind.

Zum Schlusse möge noch eine kurze Bemerkung über die optischen Anomalien der Mischkrystalle Platz finden. Es ist besonders von Brauns die Ansicht verfochten worden, dass die Anomalien auf Spannungen zurückzuführen seien. Nach unseren Beobachtungen ist es dagegen wahrscheinlich, dass solche Spannungen gar nicht dabei in Betracht kommen können. Denn erstens ist mit Veränderung der Temperatur keine merkbare Änderung in der Stärke der Doppelbrechung, wenigstens bei den von uns hergestellten Mischkrystallen, verknüpft. Wir haben Mischkrystalle von Baryum- und Bleinitrat in flüssigem Paraffin bis auf ca. 150—200° erhitzt und selbst bei dieser starken Erhöhung der Temperatur keine Änderung in der Stärke der Doppelbrechung oder auch in der Orientierung der Elastizitätsaxen beobachten können. Die Krystalle zeigten bei diesen hohen Temperaturen im Polarisationsmikroskop dasselbe Bild, wie bei Zimmertemperatur. Sodann wäre es auch bei Annahme von Spannungen nicht recht verständlich, wie das eigentümliche optische Verhalten der Mischkrystalle von Baryum-, Strontium- und Bleinitrat (l. c. S. 180) zu stande kommt. Aus diesen Gründen scheint es uns berechtigter, die Ursache der „anomalen“ Doppelbrechung in anderen Umständen zu suchen. Und dazu giebt uns, wie wir glauben,

das Hauptresultat unserer Untersuchung, nämlich die nachgewiesene Inhomogenität der untersuchten Mischkrystalle, einen Fingerzeig. Sind in einem Krystalle einzelne Teilchen von verschiedener Zusammensetzung vorhanden, so wird damit auch eine von Ort zu Ort wechselnde optische Dichtigkeit verbunden sein, d. h. wir werden es mit einem System zu thun haben, das aus einzelnen Schichten oder anders gestalteten Komplexen von vielleicht nicht wenig verschiedenen Brechungsexponenten besteht. In einem solchen System braucht natürlich nicht die geringste Spannung vorhanden zu sein, und doch kann sehr wohl eine optische Anisotropie sich bemerklich machen, wie sich aus rein theoretischen Gründen annehmen lässt. Es wäre also sehr wohl denkbar, dass in den meisten Fällen, wo optische Anomalien auftreten, die Ursachen dieser Erscheinung in Beimischungen anderer Stoffe zu suchen wären. Es wäre dann nur die weitere sehr naheliegende Annahme nötig, dass das Brechungsvermögen der beigemischten Substanz von dem der Grundsubstanz verschieden ist, was doch wohl im allgemeinen zutreffend sein dürfte.

Mit der eben gemachten Annahme vertragen sich gut die Beobachtungen von Brauns, dass die einzelnen Alaune und die tetartoëdrischen Nitrate in reinem Zustande keine Doppelbrechung zeigen, die sie aber durch isomorphe (oder auch durch andere) Beimischung erhalten. Dies tritt nach unserer Ansicht nur dann ein, wenn die Verteilung der Beimischung nicht überall ganz gleichmässig ist. Hierfür sprechen auch unsere Erfahrungen. Wir haben uns ja besonders um die Herstellung möglichst homogener Mischkrystalle bemüht, und diese erwiesen sich als optisch isotrop.

Leipzig, im Herbst 1896.

Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit von Rubidium- und Cäsiumchlorid.

Von

B. B. Boltwood.

In seiner Arbeit „Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit"[1]) giebt Herr Bredig folgende Ionenbeweglichkeiten nach Bestimmungen an den Chloriden an:

bei 25° $K = 70{\cdot}6$
$Rb = 73{\cdot}5$
$Cs = 73{\cdot}6$.

Herr Baur[2]) fand dagegen folgende bei den Perchloraten berechnete Werte:

$Rb = 75{\cdot}6$
$Cs = 78{\cdot}2$

und bei den Chloriden sogar:

$Rb = 76{\cdot}5$
$Cs = 79{\cdot}3$.

Da die Frage einiges Interesse für das periodische System der Elemente hat, so habe ich auf Anregung von Herrn Bredig sorgfältige Messungen der mir in grösseren Mengen zugänglichen gereinigten Chloride angestellt und dabei die folgenden Werte erhalten:

Substanz	Volumen v	32	64	128	256	512	1024	Spez. Leitfähigkeit des Wassers
KCl	μ_v =	127·4	130·3	133·1	134·9	137·6	138·8	$2{\cdot}29 \times 10^{-6}$
RbCl	=	129·6	134·0	136·9	138·6	140·0	142·0	$1{\cdot}88 \times 10^{-6}$
CsCl	=	129·9	133·9	136·8	138·6	140·8	143·0	$2{\cdot}1 \times 10^{-6}$

Die oben gegebenen Werte sind durch Abzug der Leitfähigkeit des Wassers korrigiert. Die gemessenen Salze waren in jedem Falle mit absolutem Alkohol aus wässeriger Lösung ausgefällt und bei 110° getrocknet. Die Reinigung der Rubidium- und Cäsiumsalze geschah nach den von Herrn Prof. H. L. Wells[3]) angegebenen Methoden.

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 191 (1894). [2]) Diese Zeitschr. **18**, 183 (1895).
[3]) American Journ. of Science **46**, 187—190 (1893).

Es berechnet sich hiernach[1]) im Mittel aus allen meinen Werten für μ_v:

für μ_∞:

KCl	=	141·5
RbCl	=	144·5
CsCl	=	144·8

und hieraus

K	=	71·3
Rb	=	74·3
Cs	=	74·6.

Die von mir erhaltenen Zahlen stimmen also erheblich besser mit denen von Bredig, als mit denen von Baur überein.

[1]) Vergl. Bredig, Diese Zeitschr. **13**, 198.

New Haven, Conn. U. St. A. Sheffield Chemic. Laborat. of Yale University.

Ueber feste Lösungen und überflüssige Bemerkungen, eine Antwort an Herrn Bodländer.

Von

G. Ciamician und **F. Garelli.**

Herr Bodländer hat sich die Mühe gegeben, die Versuchsergebnisse, welche wir vor kurzem[1]) mitgeteilt haben, nach- und umzurechnen, und hat diese neue Berechnung in einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift[2]) veröffentlicht. Für dieses gewiss sehr lobenswerte Bestreben, fremdes experimentelles Zahlenmaterial zu sichten, kann man Herrn Bodländer gewiss nur dankbar sein, und sind wir ihm auch für den Nachweis einiger Schreib- und Druckfehler verpflichtet. Weniger glücklich sind hingegen die Bemerkungen ausgefallen, welche er an seine Rechnungen knüpft.

Wir haben bei den Salicylbenzoësäurelösungen auf die umständliche Berechnung, die Herr Bodländer ausgeführt hat, deshalb verzichtet, weil die Bestimmungen selbst keine entsprechend grosse Genauigkeit zulassen und die lange Rechnung das Resultat nicht sicherer macht.

Aus den vier diesbezüglichen Versuchen, die Herr Bodländer umgerechnet hat, folgert er: „Das Verteilungsverhältnis zeigt also sehr beträchtliche Schwankungen, so dass aus ihm auf die Molekulargrösse der Salicylsäure in der festen Lösung kein Schluss gezogen werden kann. Nur das geht mit Sicherheit aus den Versuchen hervor, dass Salicylsäure mit Benzoësäure eine feste Lösung bildet.“ Es ist uns auch nie eingefallen, dieses Verteilungsverhältnis bestimmen, und noch weniger, die Molekulargrösse der Salicylsäure in der festen Lösung ermitteln zu wollen. Unsere Aufgabe war eben nur, zu zeigen, dass trotz der geringen krystallographischen Verwandtschaft Salicylsäure mit Benzoësäure eine feste Lösung bildet, und dies geht aus unseren Zahlen ebenso sicher hervor, wie aus der Bodländerschen Berechnung.

Den gleichen Zweck hatten auch die Versuche mit den Benzolphenollösungen, und haben wir darum die gleiche, einfache Berechnungs-

---

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 113. [2]) Diese Zeitschr. **21**, 378.

art vorgezogen. Allerdings lassen sich hier die Bestimmungen mit grösserer Schärfe ausführen, und haben wir auch deshalb in diesem Falle die Mühe der strengeren Rechnung nicht gescheut. Herr Bodländer hat offenbar in seinem Eifer übersehen, dass wir für die Benzolphenollösungen auch die Rechnung nach Beckmann[1]) ausgeführt und für die erste und letzte Konzentration das Teilungsgleichgewicht mitgeteilt haben. Die entsprechenden Zahlen sind die folgenden:

Konzentration der ursprünglichen Lösung	nach Beckmann	nach Bodländer
2·97	0·31[2])	0·309
. . . .	. . .	. . . .
9·90	0·16	0·198

Aus beiden geht also mit derselben Sicherheit hervor, dass dieses Verhältnis mit der steigenden Konzentration der flüssigen Lösung fällt. Herr Bodländer glaubt diese Thatsache dadurch zu erklären, dass das Phenol in der festen Phase ein kleineres Molekulargewicht besitzt als in der flüssigen Phase, weil es in der Benzollösung Molekularaggregate bildet. Uns scheint diese Annahme vor der Hand ebenso unerwiesen wie die unsrige, die wir jedoch, was hier besonders hervorgehoben sei, nur mit Vorbehalt geäussert haben.

Zum Schlusse möchten wir noch auf die einleitenden Bemerkungen der Bodländerschen Kritik zurückkommen. Er meint, man müsste in jedem Falle einer abnormen Gefrierpunktserniedrigung erst feststellen, ob dieselbe durch die Ausscheidung einer festen Lösung oder das Vorhandensein von Molekularaggregaten bedingt werden, ehe aus derselben Schlüsse über die Konstitution der beteiligten Stoffe gezogen werden können. Wir können darin Herrn Bodländer nur zustimmen, um so mehr, als wir selber diese Forderung schon ausgesprochen haben. Freilich ist dies meistens leichter gesagt als gethan, doch haben wir in einigen wichtigen Fällen die vermutete Ausscheidung einer festen Lösung experimentell nachgewiesen. Wenn Herr Bodländer sich aber die Mühe geben will, unsere Mitteilungen genau zu studieren, so wird er bald, wie wir, die Überzeugung gewinnen, dass in vielen Fällen die Bildung einer festen Lösung sich aus dem kryoskopischen Verhalten der beteiligten Stoffe sicher erkennen lässt.

---

[1]) Diese Zeitschr. 17, 123. [2]) Die richtige Zahl wäre 0·297.

Bologna, Januar 1897.

Referate.

1. Gravitationskonstante und mittlere Dichtigkeit der Erde, bestimmt durch Wägungen von F. Richarz und O. Krigar-Menzel (Sitzungsber. Berl. Ak. 1896, 1305—1318). Die Versuche, über deren Abschluss hier berichtet wird, sind im Jahre 1884 auf Kosten der Berliner Akademie begonnen worden. Sie bestehen in Wägungen einer Kilogrammmasse aus Platin auf einer Wage mit beiderseits verdoppelten Schalen; jedes Schalenpaar ist durch eine etwas über 2 m lange Stange verbunden, und eines steht unter dem Einflusse der Massenanziehung eines nahezu würfelförmigen Bleiklotzes von etwa 2 m Seite, durch dessen Mitte die Stange geht. Durch systematische Vertauschung der beiderseits befindlichen Kilogrammstücke und (behufs Ausschaltung des Auftriebes) der hohlen, gleichräumigen Ersatzstücke können die nötigen Korrekturen ermittelt werden, worüber das nähere in der Abhandlung nachzulesen ist.

Als Ergebnis wurde für die Gravitationskonstante gefunden

$$\gamma \times 10^8 = 6{\cdot}685 \pm 0{\cdot}011 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{ sec}^{-2};$$

die mittlere Dichte der Erde folgt daraus zu $5{\cdot}505 \pm 0{\cdot}009$ g cm^{-3}.

Zum Vergleich wird die folgende Tabelle älterer Messungen angeführt

Cavendish	Drehwage	5·45
Reich	„	5·49 und 5·58
Boily	„	5·67
Corun und Baille	„	5·56 und 5·50
Jolly	Hebelwage	5·692 ± 0·068
Wilsing	Pendel	5·594 ± 0·032 und 5·577 ± 0·013
Poynting	Hebelwage	5·4934
Boys	Drehwage	5·5270 ± 0·002 (?)

Wie man sieht, sind die systematischen Fehler immer noch weit grösser, als die wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Reihen. *W. O.*

---

2. Zur Struktur der Atomgewichtsskala von M. Töpler (Sitzungsber. der Isis, Dresden 1896. 10 S.). Statt der bisher fast ausschliesslich betrachteten Differenzen zwischen den analogen Elementen hat der Verf. die entsprechenden Verhältnisse oder Quotienten einer Untersuchung unterzogen. Sind a und b die Atomgewichte zweier verwandter Stoffe (z. B. C und Ti), so wäre die einfachste Beziehung $\frac{b}{a} = 1 + \frac{c}{a}$, wo c eine Konstante ist; eine solche Formel trifft indessen nicht zu. Denn sie giebt $b = a + c$, d. h. die Differenzen zwischen analogen Elementen sollten konstant sein, was sie nicht sind. Um die Thatsache, dass die Differenzen wachsen, auszudrücken, hat der Verf. folgenden Ausdruck am geeignetsten gefunden:

$$\frac{b}{a} = 1 + 12 \frac{4 - \frac{1}{a}}{4 + a} \quad \text{oder} \quad b = a + 12 \frac{4a - 1}{4 + a}.$$

So erhält man beispielsweise vom $C = 12$ aus

	Ti	*Zn*	*Ce*	?	*Th*
ber.	47·25	91·27	137·13	183·68	230·6
beob.	48·13	90·67	140·2	—	232·4

Ähnlich lassen sich alle anderen Atomgewichte berechnen, wobei es wesentlich ist, dass nur die Anordnung von Mendelejew nach kleinen Perioden, nicht die von L. Meyer sich auf diese Weise darstellen lässt.

Die so berechneten Zahlen stimmen mit den gemessenen nicht überein, und der Verf. untersucht, ob die vorhandenen Abweichungen ihrerseits regelmässig sind. Dies trifft einigermassen zu, und zwar sind die Abweichungen eine periodische Funktion der Atomgewichte, wobei allerdings die Elemente *Ye*, *Ta* und *W* sich nicht fügen wollen. Unter der Annahme einer viel grösseren Anzahl Lücken, als bisher vermutet wurden, gewinnt der Verf. ein recht regelmässiges System von Atomgewichten, dessen Begründung freilich bis zur Entdeckung eines oder einiger Elemente für die vermuteten Lücken als offene Frage angesehen werden muss.

W. O.

---

3. Eine geschwinde Methode, um Kolloïden von Krystalloïden aus Lösungen, die beide enthalten, zu trennen von C. J. Martin (Journ. of Physiol. **20**, 364—371. 1896). Für den angegebenen Zweck dienen „Kerzen" nach Pasteur-Chamberland, d. h. Cylinder aus sehr feinporigem Thon, die in einem weiteren Cylinder aus Kanonenmetall dicht befestigt werden. Sie sind mit einer Schicht von Gelatine oder Kieselsäuregallerte bedeckt, und die durchzufiltrierende Flüssigkeit wird mit Hilfe komprimierter Luft aus einer Stahlflasche unter 40—50 Atm. filtriert. So lässt sich z. B. aus Eiweiss eine klare Lösung abfiltrieren, die völlig frei von Proteïnstoffen ist. Der Verf. giebt eine Tabelle von Stoffen, welche vollständig, und welche teilweise zurückgehalten werden.

Mit ähnlichen Membranen wurden Versuche über den osmotischen Druck von Eiweiss und Hämoglobin gemacht. Da Salze ungehemmt durchgehen, kommt nur der Druck des Kolloïds zur Geltung, und der Verf. giebt an, dass er an beiden Stoffen geringe osmotische Drucke beobachtet hat, welche gemäss der Formel $p = p_0 (1 + at)$ mit der Temperatur veränderlich waren. Zahlen sind leider nicht mitgeteilt.

W. O.

---

4. Über die Zähigkeit von Flüssigkeitsgemischen von C. E. Linebarger (Sill. Amer. Journ. (4) **2**, 331—340. 1896). Mit Hilfe des vom Ref. angegebenen Apparates wurden Gemische von Benzol, Äther, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Essigäther, Nitrobenzol, Chloroform, Äthylbenzoat, Terpentinöl, Äthyljodid in mannigfaltigen Zusammenstellungen untersucht. Die gemessenen Zähigkeiten waren kleiner, als die nach der Mischungsregel berechneten, ausser bei Benzol + Chloroform und Benzol + Schwefelkohlenstoff, wo sie fast übereinstimmten, aber etwas grösser schienen. Ebenso gab es noch eine Anzahl Fälle (Benzol + Toluol, Benzol + Schwefelkohlenstoff, Benzol + Chloroform, Toluol + Schwefelkohlenstoff, Äther + Schwefelkohlenstoff, Essigäther + Schwefelkohlen-

stoff), wo die Unterschiede zwischen Messung und Rechnung die Versuchsfehler kaum erreichten.

Bei Gemischen aus Flüssigkeiten mit sehr verschiedener Zähigkeit wurden grössere Abweichungen gefunden; doch traten solche auch bei Flüssigkeiten mit nahe gleichen Zähigkeiten auf.

Allgemeine Ergebnisse lassen sich nicht angeben. *W. O.*

---

5. Spektralanalytische Untersuchung des Argons von J. M. Eder und E. Valenta (Denkschr. d. Wien. Akad. **64**, 39 S. 1896). Das auffällige Verhalten des Argons, welches ausser den durch Crookes beobachteten beiden Spektren, dem roten und dem blauen, noch ein drittes giebt, ist nach der vorläufigen Mitteilung der Verff. bereits (**20**, 652) gemeldet worden, ebenso wurde dort die eigentümliche Verschiebung auseinandergesetzt, welche gewisse Linien in den verschiedenen Spektren, namentlich in dem weissen, gegeneinander zeigen. Die vorliegende ausführliche Abhandlung bringt die Belege zu jenen Mitteilungen in Gestalt ausführlicher Tabellen und dreier ausgezeichnet ausgeführter heliographischer Tafeln. Aus dem gesamten Verhalten des Argons schliessen die Verff., dass es wahrscheinlich kein einheitlicher oder einfacher Stoff sei. *W. O.*

---

6. Versuche zum Nachweis einer orientierten elektrischen Oberflächenleitung von F. Braun (Gött. Nachr. 1896, Heft 2, 1—8). In einem abgeleiteten Metallgefäss lag auf Paraffin eine Gipsplatte, auf welcher sich in verschiedener Orientierung Elektroden (kleine Stanniolplättchen, auch vergoldete Kautschukschneiden) befanden. Die Leitfähigkeit zwischen den Elektroden wurde durch die Ladungsdauer eines Elektrometers bestimmt, wenn die andere Elektrode mit einer Batterie Kleistischer Flaschen von bekannter Ladung in Verbindung stand. Die Leitung hing sehr von der Feuchtigkeit der Luft ab; diese wurde deshalb durch Leiten über Schwefelsäure von bekannter Verdünnung auf bestimmten Wassergehalt gebracht. Konstante Verhältnisse stellten sich nur sehr langsam und unsicher her; allgemein ergab sich, dass feuchte Oberflächen ihre grösste Leitfähigkeit nach derselben Richtung haben, nach welcher der trockene (Luft über konz. Schwefelsäure) Krystall am besten leitet.

Der Verf. erinnert bezüglich der Deutung daran, dass auch die Masse des Krystalls (wahrscheinlich elektrolytisch) leitet, und zwar gleichfalls nach verschiedenen Richtungen verschieden. Er denkt sich die gelösten Salzmolekeln durch die nahe Berührung mit der Krystallsubstanz auch ihrerseits nach bestimmten Richtungen orientiert und deshalb entsprechend verschieden leitend. (Beachtet man, dass voraussichtlich die Oberfläche der Krystalle nicht vollkommen eben, sondern von krystallographisch orientierten Streifen und Grübchen durchzogen ist, so ist schon ein mechanischer Grund für die Erscheinung gegeben.)

Die Dicke der Oberflächenschicht würde, wenn man für sie eine Leitung gleich der einer gesättigten Gipslösung annimmt, etwa 10^{-10} mm sein, was weit unter die sonstigen „molekularen“ Dimensionen fällt. *W. O.*

---

7. **Über den kontinuierlichen Übergang einer elektrischen Eigenschaft in der Grenzschicht von festen und flüssigen Körpern** von F. Braun (Gött. Nachr. 1896, H. 2, 9—14). Krystalle, die mit einer Feuchtigkeitsschicht überzogen sind, zeigen die Erscheinung der elektrischen Rückstandsbildung, d. h. es tritt nach der Aufhebung einer elektrischen Spannung in den entladen gewesenen Elektroden ein zunehmendes Potential von gleichem Zeichen auf. Dieser Rückstand ist um so grösser, je trockener die Platte ist, und nähert sich bei zunehmender Flüssigkeitshaut dem gewöhnlichen Wert der elektrolytischen Polarisation. Der Verf. legt Gewicht darauf, dass hier in der Flüssigkeitshaut eine Erscheinung auftritt, die sonst nur bei festen Körpern (d. h. zum Teil Flüssigkeiten mit sehr grossen Reibungskoëffizienten) vorkommt. *W. O.*

---

8. **Über die Leitung elektrisierter Luft** von F. Braun (Gött. Nachr. 1896, 2. H. 15—19). Es werden mehrere Versuche über das Verhalten „elektrisierter“ Luft beschrieben, die sich, wie der Verf. bemerkt, durch die Annahme erklären lassen, dass die Träger der elektrischen Ladung Staubkörnchen sind. Doch fügt er hinzu, dass der Nachweis solcher durch den Umstand an Interesse verloren hat, dass Röntgen die Leitfähigkeit von staubfreier Luft unter der Wirkung von X-Strahlen „durch einen einwandfreien Versuch gezeigt hat“. *W. O.*

---

9. **Die Beziehungen zwischen den geometrischen Konstanten eines Krystalls und dem Molekulargewicht seiner Substanz** von G. Linck (Zeitschr. f. Kryst. **26**, 280—296. 1896). In Fortsetzung der früheren Abhandlungen vom Verf. und von W. Ortloff (**19**, 193 und 201) werden folgende Betrachtungen angestellt. Berechnet man das „Krystallvolum“ KV als ein Ellipsoid, dessen Axen gleich den Krystallaxen (wobei eine willkürlich gleich eins gesetzt werden muss) sind, so giebt der Ausdruck $\frac{d.KV}{M} = Q$, wo d die Dichte, M das Molekulargewicht, also $\frac{M}{d}$ das Molekularvolum ist, das Verhältnis zwischen dem Krystallvolum und dem Molekularvolum an, und von diesem ist zu erwarten, dass es in vergleichbaren „eutropischen“ Reihen konstant sein wird, und dass die Q für polymorphe Formen desselben Stoffes in einfachen Verhältnissen stehen wird.

Von diesen Sätzen wird zunächst der letztere belegt, und es ergeben sich beispielsweise für Graphit und Diamant $Q = 3{\cdot}732$ und $3{\cdot}695$; für Markasit und Eisenkies 0·1782 und 0·1788; für Senarmontit und Antimonblüte 0·07660 und 0·07660; für Tridymit und Quarz 0·15258 und 0·15254; für Anatas, Brookit und Rutil 0·1429, 0·1419 und 0·1429 u. s. w. Überlegt man, dass bei manchen dieser Stoffe das spezifische Gewicht Fehler von einem oder einigen Prozenten haben kann, so kann die Übereinstimmung der Q-Werte wohl erstaunlich erscheinen. Bei der Prüfung der ausgeführten Rechnungen findet man indessen folgende Freiheiten. Einmal wählt der Verf. in dem Ausdruck für das Krystallvolum $\frac{4}{3}\pi.abc$ willkürlich eine der Axen a, b oder c als Einheit, und zweitens ist die Wahl des rationalen Faktors gleichfalls willkürlich. Mit zwei Freiheiten solcher Art wird es im allgemeinen nicht schwer fallen, ähnliche Übereinstimmungen auch an beliebig anderem Zahlenmaterial zu erzielen. Bekanntlich sind solche Betrachtungen mit freier Wahl rationaler Faktoren gerade im Gebiete der Molekularvolume vielfach angestellt worden (Lehrb. I, 845ff.), und es ist keinem der betreffenden Autoren

schwer gefallen, die erwarteten Beziehungen rechnerisch nachzuweisen. Auf dauernde wissenschaftliche Bedeutung werden aber solche Rechnungen erst Anspruch machen können, wenn die erwähnten Freiheiten geschwunden sind, d. h die Wahl der bestimmten Axe als Einheit und die des bestimmten Faktors durch andere Gründe bestimmt wird, als den, die gesuchte Übereinstimmung herzustellen.

Ganz dieselben Bemerkungen gelten für die Ergebnisse der Betrachtung eutropischer Reihen. Für Arsen, Antimon, Wismut müssen die Faktoren $^6/_5$ und $^7/_5$ dienen; in anderen Fällen kommen Faktoren wie $^{11}/_{10}$, $^9/_8$ u. dergl. vor. Beachtet man, dass z. B.

$$^{11}/_{10} = 1{\cdot}100$$
$$^{10}/_9 = 1{\cdot}111$$
$$^9/_8 = 1{\cdot}125,$$

so sieht man, dass die rationalen Faktoren Stufen von etwa einem Prozent ergeben, dass es also möglich ist, den gegebenen Wert mit einer Annäherung von einem halben Prozent oder weniger zu erreichen, auch wenn er ganz zufällig ist.

Neben den Übereinstimmungen findet der Verf. indessen auch Widersprüche, indem er z. B. zwar Arragonit, Strontianit und Witherit zusammenordnen kann, nicht aber Cerussit dazu. Ebenso sondert er Anhydrit von Cölestin und Baryt ab, und auch in der Reihe der von Tutton genau untersuchten Sulfate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums findet er Abweichungen. Daraus schliesst er, dass zahlreiche Krystalle, die man bisher für eutropisch oder isomorph gehalten hat, dies nicht sind. *W. O.*

---

10. Die Inversion von Zucker durch Salze von J. H. Long (Journ. Amer. Chem. Soc. 18, Nr. 8, 25 Seiten. 1896). Die Inversionsgeschwindigkeit wurde polarimetrisch bei 85° in Lösungen mit 20 % Zucker und veränderlichen Mengen Salz bestimmt; es ergaben sich meist schlechte Konstanten. $c = \frac{1}{\vartheta} \cdot \log \frac{A}{A - x}$.

Versuche mit Kalialaun gaben für folgende Verdünnungen die guten Konstanten:

$K_2Al_2(SO_4)_4$ = 64 Liter	c = 0·00446
„ = 32	0·00632
„ = 16	0·00886
„ = 8	0·01255
„ = 4	0·01835

Die Konstanten verhalten sich nahe umgekehrt, wie die Quadratwurzeln der Verdünnung.

Ferrosulfat gab in 2 Liter von 0·00084 bis 0·00105 zunehmende Werte, in 1 Liter von 0·00086 bis 0·00121; Ammoniumferrosulfat 0·00066 bis 0·00082; Zinksulfat = 2 Liter 0·00037 bis 0·00055; Mangansulfat = 2 Liter 0·000047 bis 0·000257, in 1 Liter 0·00017 bis 0·00052, in $^1/_2$ Liter 0·00043 bis 0·00155, in $^1/_3$ Liter 0·00064 bis 0·00363. Berechnet man die Koëffizienten für die halbe Inversion, so sind sie der Konzentration nahe proportional. Manganchlorür gab in 4 Litern die Koëffizienten 0·00009 bis 0·00030, in 2 Litern 0·00008 bis 0·00044, in 1 Liter 0·00018 bis 0·00054, in $^1/_2$ Liter 0·00043 bis 0·00116. Hier ist keine einfache Beziehung bei gleichen Inversionsgraden zur Konzentration vorhanden. Eisenchlorür gab in 2 Litern 0·00500 bis 0·00167, in 1 Liter 0·00428 bis 0·00236, also abnehmende Koëffizienten, die von der Verdünnung ziemlich unabhängig sind. In einzelnen Fällen wurde gegen Ende der Reaktion wieder eine Beschleunigung gefunden.

Salzsäure = 1000 Liter gab $c = 0{\cdot}0051$.

Eisenbromür in 1·85 Liter gab 0·00655 bis 0.00309, in 0·96 Liter 0·00862 bis 0·00414 und zunehmend bis 0·00454; Eisenjodür in 2 Litern gab 0·00632 bis 0·00196. Kadmiumchlorid = 1·06 Liter gab 0·0099 bis 0·0113, Bleinitrat in 2 Litern 0·00227 bis 0·00507.

Der Verf. erörtert bei der Besprechung seiner Ergebnisse, dass die meisten Hydroxyde der benutzten Metalle Verbindungen mit dem Zucker bilden, wodurch die unregelmässigen Koëffizienten im Zusammenhange stehen mögen, zumal dadurch die Drehung des gelösten Zuckers verändert werden kann. So verliert das Manganchlorür die rosarote Färbung nach einigem Erhitzen mit der Zuckerlösung, und diese kehrt auch beim Erkalten nicht wieder.

Zum Schluss giebt der Verf. eine annähernde Berechnung der Hydrolyse der untersuchten Salze; sie schwankte von 0·1 % beim Bleinitrat bis 1·44 beim Kalialaun und 2·08 beim Kadmiumchlorid. *W. O.*

---

11. Elementare Darstellung der 32 Krystallsysteme von C. Viola (Ztschr. f. Kryst. **27**, 1—40. 1896). Der Verf. hat sich bemüht, die Möglichkeit der 32 Klassen streng und elementar aus dem krystallographischen Grundgesetz, welches als das der Zonen, der Rationalität der Indices, des Gaussschen Gesetzes, des Gesetzes der homogenen Anordnung bekannt ist, und dessen verschiedene Formen gleichwertig sind, abzuleiten. Da die Methodik der Arbeit, die ihren Schwerpunkt bildet, in einem Auszuge kaum zur Geltung gebracht werden kann, so muss ein Hinweis hier genügen. *W. O.*

---

12. Über eine dämpfende Wirkung des magnetischen Feldes auf rotierende Isolatoren von W. Duane (Wied. Ann. 58, 517—526. 1896). Ein cylindrischer Isolator, der so in einem magnetischen Felde Drehschwingungen um seine Axe ausführt, dass diese senkrecht zu den Kraftlinien steht, wird gedämpft. Nachdem eine Reihe von möglichen Fehlerquellen ausgeschlossen worden und auch festgestellt worden war, dass keine Dämpfung in einem Felde parallel zur Drehaxe erfolgt, dass die Luft, die Feuchtigkeit, elektrostatische Kräfte, Induktion nicht die Ursache der Erscheinung sind, ergaben sich folgende Gesetze: Die Dämpfung nimmt etwas mit abnehmender Amplitude ab, sie wächst mit dem Quadrat der Feldstärke, ist unabhängig von der Länge und proportional dem Quadrat des Radius des Cylinders; letztere Gesetze sprechen dafür, dass die Dämpfung auf die Masse des Cylinders wirkt.

Die Erscheinungen können durch die Annahme „beschrieben“ werden, dass der in einem paramagnetischen Isolator induzierte Magnetismus der Änderung des Feldes mit einer kleinen zeitlichen Verzögerung folgt. Da auch diamagnetische Körper die Erscheinung zeigen, so entsteht eine Schwierigkeit, da solche beschleunigt werden mussten, doch ist die Schwierigkeit nicht unüberwindlich.

W. O.

Bücherschau.

Chemische Mineralogie von R. Brauns. XIV und 460 S. Leipzig, Ch. H. Tauchnitz, 1896. Preis M. 8.—.

Die unmittelbar bevorstehende Entwicklung sämtlicher Wissenschaften, in denen die Chemie eine Rolle spielt, von der Geologie bis zur Physiologie, die gesamte chemische Technik eingeschlossen, lässt sich im gegenwärtigen Augenblicke klarer übersehen, als vielleicht zu irgend einer Zeit vorher: sie werden alle eine fundamentale Reform durch die Anwendung der in neuerer Zeit gewonnenen Ergebnisse der allgemeinen Chemie erfahren. Schon oft ist in diesen Blättern auf einzelne vielversprechende Anfänge nach solchen Richtungen hingewiesen worden; manches ist bereits auszuführen versucht worden, aber noch unvergleichlich viel mehr giebt es nach allen Richtungen zu thun.

Als einen sehr erfreulichen Schritt auf diesem Wege darf man das vorliegende Werk begrüssen. Der Verfasser hat sich die erwähnten Fortschritte mit bemerkenswerter Gewissenhaftigkeit und entsprechendem Erfolge zu eigen gemacht und sie auf das Gebiet der chemischen Mineralogie, die Lehre von der Zusammensetzung, Bildung und Umwandlung der natürlichen Bestandteile der Erdrinde angewendet. Wie gross der Abstand zwischen der dadurch gewonnenen Aufklärung dem bisher erlangten Standpunkte des Gebietes gegenüber von den nächstbeteiligten Fachgenossen empfunden werden wird, lässt sich vom Standpunkte des Physikochemikers aus nicht leicht beurteilen; dass aber auf diesem Wege die vielfach notwendige Klärung in der Fragestellung nicht weniger, als die Andeutung der Wege zu sachgemässer Beantwortung gewonnen werden kann, tritt überall deutlich zu Tage.

Das ganze Werk gliedert sich in acht Abschnitte: die Bestandteile der Mineralien und ihre Ermittelung, der Aggregatzustand und seine Änderung, die Form und das Wachsen der Krystalle, Beziehungen zwischen Form und Zusammensetzung, die Nachbildung der Mineralien, deren Entstehung in der Natur, die Verwitterung und die Konstitution der Mineralien.

Im einzelnen ist einiges zu bemerken, wenn auch der Ref. wiederholt hervorheben möchte, dass er sich fast überall mit dem Verf. in Übereinstimmung gefühlt hat. So wäre S. 62 beim Schmelzpunkt der Mineralien das so überaus bequeme und brauchbare Meldometer von Joly zu erwähnen gewesen. S. 118 und 119 wären energetische Betrachtungen im Zusammenhange mit der Gibbsschen Phasentheorie für die Frage der Krystallbildung heranzuziehen gewesen, die unvergleichlich mehr Aufklärung gewähren, als molekularhypothetische Erörterungen, deren Ergebnislosigkeit der Verf. selbst betont. Die S. 119 erwähnte, der Krystallisation vorangehende Tröpfchenbildung ist in der That eine beachtenswerte Erscheinung, da sie ein Beispiel dafür ist, dass aus einem metastabilen Gebilde freiwillig sich nicht die beständigste Form ausscheidet, sondern die nächstliegende, auch wenn sie gleichfalls metastabil ist; erst im weiteren Verlaufe des Vorganges (der sich oft in einen kurzen Augenblick zusammendrängt) geht die weitere Umwandlung vor sich, bis sie bei der vollkommen stabilen Form Halt macht. Zu S. 397 ist zu bemerken, dass die genaueste Methode zur Löslichkeitsbestimmung schwerstlöslicher Stoffe die elektrometrische ist, welche Goodwin (**13**, 577) ausgebildet hat; sie geht weit über die Grenzen der Leitfähigkeitsmethode hinaus, ist aber allerdings nicht immer anwendbar.

Noch mancherlei liesse sich im Anschlusse an das, was der Verf. dargelegt hat, ausführen. Doch hat er sich selbst im Interesse der Kürze seines Werkes Beschränkungen auferlegt, die der Berichterstatter respektieren muss. Die Wirkung jedes wirklichen wissenschaftlichen Fortschrittes, eine Fülle von Anregungen zu experimentellen Arbeiten, lässt sich in dem Werke auf Schritt und Tritt erkennen. *W. O.*

Die Prinzipien der Wärmelehre, historisch-kritisch entwickelt von **E. Mach.** VIII und 472 S. Leipzig, J. A. Barth, 1896. Preis M. 10.—.

Mit dem vorliegenden Werke hat der Verf. allen denen, die in irgend einer Weise an der heutigen Entwicklung der Wärmeenergetik interessiert sind, — und welcher Chemiker, Physiker oder Techniker wäre es nicht — einen ungemein dankenswerten Dienst erwiesen. In gleicher Weise wie in seiner noch viel zu wenig gelesenen „Mechanik" hat Mach die einzelnen Grundlagen unserer Kenntnisse in ihrer geschichtlichen Entwicklung dargestellt, und führt an dem Faden des historischen Fortschrittes seine Leser in der wirksamsten und anregendsten Weise in die Beherrschung des thatsächlichen und gedanklichen Materials ein, welches den Inhalt dieser Wissenschaft bildet.

Aus dem nachstehenden Inhaltsverzeichnis ist ersichtlich, dass Mach bei der Erörterung der einzelnen physikalischen Dinge den allgemeinen Erörterungen, die sich gelegentlich darboten, nie aus dem Wege gegangen ist, ja, dass er darin weit mehr gethan hat, als sich mit den heutigen Gebräuchen einer „strengen" Darstellung verträgt. Der Ref. braucht nicht erst seinen persönlichen Standpunkt dahin zu kennzeichnen, dass er ein solches Vorgehen auf das wärmste willkommen heisst. Bedarf doch der heutige Wissenschaftsbetrieb, wenn auch vielleicht nicht mehr, so doch sicher nicht weniger, als der früherer Zeiten der erkenntnistheoretischen Aufklärung, und eine grosse Menge ergebnisloser Arbeit könnte erspart werden, wenn die einfachen Grundlagen der Wissenschaftsbildung den forschenden Fachgenossen ebenso geläufig wären, wie es die technischen Hilfsmittel zu sein pflegen.

Der Inhalt umfasst nach einer allgemeinen und geschichtlichen Einleitung über die Thermometrie die Kritik des Temperaturbegriffes; die Bestimmung hoher Temperaturen; Darlegungen über Namen und Zahlen und das Kontinuum. Dann folgt Wärmeleitung, -strahlung und -messung in geschichtlicher Darstellung, die Kritik der kalorimetrischen Begriffe und die Wärmeerscheinungen bei Gasen. Hierdurch ist der Übergang auf die Thermodynamik gegeben, deren beide Prinzipien zuerst geschichtlich, dann in zusammengefasster Sachdarstellung vorgetragen werden. Hieraus ergeben sich wieder in natürlichem Übergange Betrachtungen über das Energieprinzip im allgemeinen und die gemeinsamen Eigenschaften der verschiedenen Energiearten, die mit kurzen Erörterungen über das Grenzgebiet zwischen Chemie und Physik schliessen.

Hieran sind dann kurze Aufsätze allgemeinen Inhalts gehängt, die gleichfalls in aufsteigender Folge die nachstehenden Fragen behandeln: Der Gegensatz zwischen der mechanischen und der phänomenologischen Physik; die Entwicklung der Wissenschaft; Umbildung und Anpassung im naturwissenschaftlichen Denken; die Ökonomie der Wissenschaft; die Vergleichung als wissenschaftliches Prinzip; die Sprache; der Begriff; der Substanzbegriff; Kausalität und Erklärung; Korrektur wissenschaft-

licher Ansichten durch zufällige Umstände; die Wege der Forschung; das Ziel der Forschung. Im Anhange befindet sich ein Wiederabdruck einer Abhandlung von Gay-Lussac über die Temperaturänderungen bei Volumänderungen von Gasen aus den Mémoires d'Arcueil.

Über den Geist, in welchem das Werk abgefasst ist, braucht bei der bekannten Eigenart des Verfassers nichts weiter gesagt zu werden; das Buch wird sicher viel zur Verbreitung klarer Ansichten in dem behandelten Gebiete und in der Physik überhaupt beitragen. Die Darstellung ist vielleicht noch anregender und lebendiger, als in dem älteren Werke.

Nur ein Tadel kann nicht verschwiegen werden: die Korrektur ist zu wenig sorgfältig gelesen worden. So steht S. 15 H. Düring statt U. Düring, S. 31 Hüllstrom statt Hällstrom, S. 75 $^{m}x^{m-1}$ statt $m \cdot x^{m-1}$, S. 122 Sanveur statt Sauveur, S. 133 zweimal Erhaltung statt Erkaltung, S. 154 oben Krafft und unten Kraft, S. 326 ge- statt geleitet, S. 418 Durch statt durch, S. 439 hept statt kept u. s. w. Gerade bei einem so sorgfältig und gewissenhaft geschriebenen Werke, wie das vorliegende, wirken solche zum Teil etwas störende Schönheitsfehler nicht angenehm. *W. O.*

Das neue physikalische Institut der Universität Erlangen, von E. Wiedemann. 56 S. Leipzig, J. A. Barth, 1896. Preis Mk. 6.—

Bei der überaus dankenswerten Bereitwilligkeit, mit welcher die deutschen Regierungen immer wieder die Mittel zur Erbauung geeigneter Institute für die wissenschaftliche Lehre und Forschung bereit stellen, tritt die Aufgabe, ein solches einzurichten, heutzutage viel häufiger an den Hochschullehrer heran, als es in früheren Jahren der Fall war. Jeder, der sich vor einer solchen verantwortungsvollen Aufgabe befindet, und nicht weniger der, der sich erst um einen solchen Auftrag zu bemühen hat, wird mit Interesse das vorliegende Schriftchen in die Hand nehmen. Die darin eingehend geschilderten Einrichtungen sind offenbar das Ergebnis eingehendsten Vorstudiums und Nachdenkens, und auch der Chemiker, insbesondere der Physiko-Chemiker, wird vielerlei finden, was er brauchen kann. Besondere Sorgfalt ist der elektrischen Anlage gewidmet, und da eine solche fast überall eben jetzt in Frage kommt, so wird ihre Ausführung im vorliegenden Falle allseitig nützliche Unterlagen liefern.

Das Heft ist mit 7 Tafeln und 8 Textfiguren ausgestattet. Wenn sie auch sachgemäss ausgeführt sind, so machen sie doch nicht den Eindruck grosser Kostbarkeit, und der Preis von 6 Mk. für das dünne Heft erscheint auffallend hoch. *W. O.*

Die Accumulatoren. Eine gemeinfassliche Darstellung ihrer Wirkungsweise, Leistung und Behandlung, von K. Elbs. 2. Aufl., 6 u. 46 S. Leipzig, J. A. Barth 1896. M. 1.—.

Gegen die erste Auflage, über die früher (11, 852) berichtet worden ist, hat die neue Auflage einige zeitgemässe Ergänzungen erfahren. Im übrigen muss auf den früheren Bericht verwiesen werden, *W. O.*

Ueber die Diazotierung des Anilins.

Von

Stefan von Niementowski und **Johann von Roszkowski.**

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau am 6. Juli 1896.)

Seit Jahren verarbeitet die chemische Grossindustrie tausende von Kilogrammen der aromatischen Amine im Diazotierungsprozesse und dem darauf folgenden Kombinieren mit Phenolen auf wertvolle Azofarbstoffe, und dennoch existierten bis in die neueste Zeit in der chemischen Litteratur keine genaueren Angaben über den Verlauf des Diazotierungsprozesses. Erst die Forschung der letzten Jahre lieferte uns einige höchst bemerkenswerte und wertvolle Beiträge zur Kenntnis jener Reaktion, die bei näherer Betrachtung noch immer eine wahre Fundgrube interessanter rein chemischer, vor allem aber auch physikalisch-chemischer Thatsachen zu werden verspricht.

Der eine von uns hat schon seit Jahren seine Aufmerksamkeit den Diazotierungsvorgängen zugewendet, besonders mit Rücksicht auf die gleichzeitige Bildung von wahren Diazo- und Diazoamidoverbindungen, und hat diesbezüglich die Ansicht ausgesprochen, dass „die Entstehung der Diazoamidoverbindungen von denjenigen Amidokörpern unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen begünstigt ist, die einen neutralen oder nur wenig ausgesprochenen chemischen Charakter besitzen, während die Amine von stark basischen Eigenschaften, oder solche, die stark saure Gruppen, wie z. B. *COOH*, am Kohlenstoffkern enthalten, Diazoverbindungen liefern“[1]). Weiter wurde auf den Umstand hingewiesen, dass der Verlauf der Diazotierung sich verschieden gestalten kann, je nach der Art des Nitrits, der zu seiner Zersetzung verwandten Säure und der relativen Menge dieser Stoffe.

Von dem ausgedehnten Gebiete, welches durch angedeutete Gesetzmässigkeiten der experimentellen Forschung erschlossen wurde, haben wir vorläufig gemeinschaftlich einen Bruchteil bearbeitet, die Diazotierung des Anilins. Wir haben uns bemüht, diese Reaktion genau kennen zu lernen unter konstanter Temperatur und anderen Bedingungen,

---

[1]) St. Niementowski, Ber. d. chem. Ges. **26**, 49.

in ihrer Abhängigkeit von der Zeitdauer der Umsetzung, Löslichkeitsverhältnissen, der elektrolytischen Dissociation und der Masse der einzelnen im System auftretenden Bestandteile, in Bezug auf die Qualität und Quantität der entstehenden Produkte. Die experimentellen Ergebnisse unserer Arbeit haben wir in vier Abschnitte eingeteilt, nämlich:

I. Löslichkeits- und Leitfähigkeitsbestimmungen.
II. Anilin und Nitrite in neutralen wässrigen Lösungen.
III. Anilinsalze und Nitrite in neutralen wässrigen Lösungen.
IV. Anilinsalze und Nitrite in sauren wässrigen Lösungen.

Einige Bemerkungen allgemeiner Natur haben wir im

V. Rückblick zusammengefasst.

I. Löslichkeits- und Leitfähigkeitsbestimmungen.

Das Resultat dieser Messungen schicken wir dem übrigen Material voraus, um die Beurteilung folgender Betrachtungen vom Standpunkte der elektrolytischen Dissociationstheorie zu erleichtern. Da unseren Zielen annähernde Genauigkeit genügte, haben wir die Löslichkeitsbestimmungen bei Zimmertemperatur 15°, die Leitfähigkeitsbestimmungen bei 25° ausgeführt, trotzdem die Mehrzahl der Diazotierungsversuche bei 0° stattfand.

Löslichkeit der Nitrite.

Über die Löslichkeit des Silbernitrits finden sich in der chemischen Litteratur widersprechende Angaben, gar keine über die Löslichkeit anderer Nitrite. Unsere Versuche ergaben auch ziemlich abweichende Werte, z. B. für das Silbernitrit höhere, als der Gehalt an festem Salze in einer Lösung bestimmt wurde, welche durch längeres Schütteln der Suspension und Abfiltrieren des Ungelösten bei gewöhnlicher Temperatur vorbereitet wurde; niedrigere Werte, als eine bei 50° gesättigte Lösung nach 24-stündigem Verweilen bei gewöhnlicher Temperatur von ungelöstem Nitrit befreit wurde, und erst im Filtrate der Gehalt an festem Salz titrimetrisch bestimmt wurde.

100 c³ Wasser lösen bei 15°.

0·293 g 0·29885 g 0·2676 g Silbernitrit
83·25 g 79·52 g Natriumnitrit
138·49 g 137·916 g Kaliumnitrit auf.

Löslichkeit der Anilinsalze.

100 c³ Wasser lösen bei 15°:

5·6409 g 6.58 g Anilinsulfat
17·762 g Anilinchlorhydrat auf.

Für das Anilin selbst liegen genaue Löslichkeitsangaben seitens W. Alexejew[1]) vor.

Bestimmungen der galvanischen Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden nach der Methode von F. Kohlrausch[2]) in der Anordnung von W. Ostwald[3]) ausgeführt. In den folgenden Tabellen bedeutet v die Konzentration der Lösung, und zwar die Anzahl Liter wässriger Lösung, welche g-Mol. Substanz enthalten; μ ist die molekulare Leitfähigkeit der Lösung bei 25°; α stellt den Ionisations- (Aktivitäts-, Dissociations-) Koëffizienten vor.

1. Silbernitrit $AgNO_2$.

v	μ	$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$
50	74·5	0·57
64	82·5	0·63
128	95·3	0·73
256	105·85	0·81
512	114·45	0·88
1024	121·6	0·94
2048	128·4	0·98
∞	130·0	1·00

2. Natriumnitrit $NaNO_2$.

v	μ	α
16	99·59	0·81
32	103·2	0·84
50	104·5	0·85
64	105·6	0·86
128	108·5	0·88
256	111·3	0·91
512	114·1	0·93
1024	117·5	0·96
2048	122·0	0·99
∞	123·0	1·0

Daraus wurde berechnet für Natriumnitrit:

v	μ	α
10	95·5	0·77
20	101·4	0·82

Da beide Nitrite einen normalen Verlauf der Dissociation zeigen, so wurde es möglich, aus den Zahlen der Leitfähigkeiten die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen NO_2 zu berechnen. Die Grenzwerte

[1]) Ber. d. chem. Ges. **10**, 708.
[2]) Wied. Ann. **11**, 653; **26**, 160.
[3]) Diese Zeitschr. **2**, 561.

der molekularen Leitfähigkeiten höchst verdünnter Lösungen μ_∞ sind gleich der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten beider Ionen; diese Grenzwerte betragen für:

$$AgNO_2 : \mu_\infty = 130{\cdot}0; \qquad NaNO_2 : \mu_\infty = 123{\cdot}0.$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Silberionen ist von Loeb und Nernst[1]) sehr genau zu

$$Ag = 59{\cdot}1$$

bestimmt worden; diejenige der Natriumionen giebt Ostwald[2]) zu

$$Na = 49{\cdot}2$$

an. Mit Hilfe dieser Daten berechnet sich die Wanderungsgeschwindigkeit des NO_2-Ions aus der Leitfähigkeit des Silbernitrits

$$130 - 59{\cdot}1 = 70{\cdot}9 \quad \text{zu} \quad NO_2 = 70{\cdot}9$$

aus derjenigen des Natriumnitrits

$$123 - 49{\cdot}2 = 73{\cdot}8 \quad \text{zu} \quad NO_2 = 73{\cdot}8,$$

was zu einem Mittelwerte der Wanderungsgeschwindigkeiten des NO_2-Ions von $NO_2 = 72{\cdot}3$

führt; eine um ca. sieben Einheiten höhere Zahl als diejenige des Salpetersäureions $NO_3 = 65{\cdot}1$.

3. Kaliumnitrit KNO_2.

v	μ	$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$
16	132·6	0·82
32	138·6	0·85
50	140·2	0·86
64	142·1	0·87
128	145·5	0·89
256	148·8	0·90
512	151·9	0·93
1024	156·6	0·96
2048	162·0	0·99
∞	162·6	1·0

Es wurden berechnet für das Kaliumnitrit folgende Werte:

10	130·0	0·80
20	136·0	0·83

4. Anilinchlorhydrat $C_6H_5NH_2.HCl$.

10	92·5	0·55
16	94·5	0·56
20	95·8	0·57
32	99·7	0·59

---

[1]) Diese Zeitschr. 2, 948.

[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 2, 675.

v	μ	$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$
64	106·2	0·63
128	113·3	0·67
256	121·9	0·72
512	132·9	0·79
1024	147·5	0·88
2048	166·3	0·99
∞	(168·0)	1·00

5. Anilinsulfat $(C_6H_5.NH_2)_2H_2SO_4$.

v	μ	α
10	129·0	0·43
16	141·0	0·47
20	146·5	0·49
32	159·0	0·53
64	174·7	0·58
128	194·7	0·65
256	214·7	0·71
512	239·2	0·79
1024	265·7	0·88
2048	297·8	0·99
∞	(298·0)	1·0

Die Zahlen der beiden letzten Tabellen beweisen, dass bei geringen Verdünnungen, bis auf etwa $^1/_{250}$, das Anilinchlorhydrat besser leitet als das Anilinsulfat; die niedrige Dissociation des Sulfates ist wahrscheinlich durch die Anwesenheit von zwei Molekeln des Nichtleiters Anilin bedingt[1]).

Der Verlauf der galvanischen Leitfähigkeiten ist an beiden Salzen, sowohl beim Sulfat, wie auch am Chlorhydrat des Anilins anormal. Die Leitfähigkeiten wachsen stetig und zeigen auch bei hohen Verdünnungsgraden wie $^1/_{512}$ keine Neigung zur Erreichung eines konstanten Wertes, weshalb die Berechnung von μ_∞ zweifelhaften Wert beansprucht. Diese Thatsachen weisen darauf hin, dass in wässrigen Lösungen des Chlorhydrates und im besonderen des Anilinsulfates hydrolytische Spaltungen eintreten.

Ganz analoge Verhältnisse sind aus der Tabelle 3 für Kaliumnitrit abzuleiten.

II. Anilin und Nitrite in neutralen wässrigen Lösungen.

Über die Wechselwirkung des freien Anilins mit Nitriten in wässrigen Lösungen haben wir in der chemischen Litteratur keine Angaben

[1]) Man vergl.: Arrhenius: Svenska Vet. Akad. Handlingar **13**, 1.

gefunden. Peter Griess, der Entdecker der Diazo- und Diazoamidoverbindungen, studierte die Einwirkung der Nitrite auf saure wässrige Lösungen der Anilinsalze und des Salpetrigsäuregases auf weingeistige oder ätherische Lösungen des freien Anilins; es fehlte aber damals an theoretischer Grundlage zur Erforschung derartiger Systeme in neutralen wässrigen Lösungen. Vom Standpunkte der neueren theoretischen Anschauungen war es vorauszusehen, dass das Studium dieser Systeme kein fruchtloses wird, für jeden Fall war es theoretisch begründet durch Rücksichten, die nach Darlegung des experimentellen Materials näher auseinandergesetzt werden sollen.

Die bei der Untersuchung verwandten Präparate stammten aus der chemischen Fabrik von C. A. Kahlbaum in Berlin.

Silbernitrit und Anilin.

Aus Rücksicht auf die Schwerlöslichkeit des Silbernitrits wurden die folgenden Versuche mit sehr verdünnten Lösungen angestellt. Dieses bildet aber einen Vorteil der Untersuchung, weil für verdünnte Lösungen die Gasgesetze ihre Geltung behalten, dagegen bei konzentrierten Verhältnisse eintreten, die eine richtige Deutung der chemischen Reaktion erschweren würden.

Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur von ca. 16° im zerstreuten Tageslichte haben wir ein homogenes System hergestellt, welches in zwei Litern wässriger Lösung äquimolekulare Mengen an Anilin (1·86 g) und Silbernitrit (3·08 g), jedes als $^1/_{50}$-Normallösung, enthielt. Die in einer Stöpselflasche aufbewahrte Flüssigkeit färbte sich schon in den nächsten Tagen grünlichgelb und schied am Boden einen Niederschlag, der nach Ablauf von 30 Tagen am tarierten Filter gesammelt, an der Luft getrocknet,

Niederschlag I = 0·1955 g

wog. Der Niederschlag bestand hauptsächlich aus dem Silbersalz des Diazoamidobenzols $(C_6H_5)_2N_3Ag$ mit geringer Beimischung des freien Diazoamidobenzols $(C_6H_5)_2N_3H$.

Das Filtrat vom Niederschlag I wurde auf 3 Liter wässriger Lösung gebracht und unter gleichen Bedingungen weitere 30 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit abfiltrierter Niederschlag II wog 0·5210 g; er war grünlich gefärbt und schmolz mit gleichzeitiger Verpuffung bei 195°.

Das Filtrat wurde auf 4 Liter wässriger Lösung gebracht, wiederum 30 Tage stehen gelassen und abfiltriert, der grünlichgelbe

Niederschlag III wog 1·0070 g

und schmolz mit Verpuffung bei 203°.

Schliesslich wurde das Filtrat vom Niederschlag III auf ein Volumen von 5 Liter verdünnt, unter gleichen Bedingungen aufbewahrt und am 61. Tage abfiltriert. Niederschlag IV wog 1·0260 g, war gelb gefärbt, mit einem Stich ins Grünliche und schmolz mit Verpuffung bei 200°. Das nicht näher untersuchte Filtrat besass einen schwachen Geruch nach Isobenzonitril.

Die Niederschläge II, III und IV enthielten fast chemisch reines Silbersalz des Diazoamidobenzols.

Natriumnitrit und Anilin.

Der erste Versuch wurde mit $^1/_{50}$-Normallösungen angestellt, da wir zu vergleichbaren mit vorigen Resultaten gelangen wollten.

1. Versuch. 1 Liter Anilinlösung, enthaltend 1·86 g der Base, wurde zusammengebracht mit 1 Liter der Natriumnitritlösung (3·45 g $NaNO_2$). Aus der schwach alkalisch reagierenden, im Laufe der Zeit gelblich gefärbten Flüssigkeit schieden sich nach 30 Tagen

Niederschlag I = 0·0110 g

aus. Das auf ein Volum von 3 Liter gebrachte Filtrat ergab nach weiteren 30 Tagen Niederschlag II = 0·1230 g.

Am Niederschlag wurde beim Erhitzen einer Probe im Kapillarrohr kein eigentliches Schmelzen, sondern bei 310° nur ein Zusammenbacken beobachtet. Beide Partien gaben an siedendes Benzol eine organische Substanz ab, welche die Lösung rot färbte, nach Einengen derselben auskrystallisierte und sich nach ihrem Schmelzpunkte bei 90° als Diazoamidobenzol zu erkennen gab. Wir schliessen daraus, dass die ursprüngliche Substanz aus dem Natriumsalze des Diazoamidobenzols $(C_6H_5)_2N_3Na$ bestand, einer wenig beständigen, den hydrolytischen Einflüssen leicht, schon beim Kochen mit Benzol zugänglichen Verbindung.

Das Filtrat vom Niederschlag II wurde auf 4 Liter Lösung verdünnt, unter gleichen Bedingungen stehen gelassen und nach 30 Tagen abfiltriert: Niederschlag III wog 0·0935 g.

Schliesslich dieses letztere Filtrat wurde auf 5 Liter verdünnt und erst nach 60 Tagen abfiltriert: Niederschlag IV wog 0·0900 g.

Beide letztere Niederschläge enthielten Diazoamidobenzol mit geringen Mengen seines Natriumsalzes. Im Filtrate des IV. Niederschlages haben wir den charakteristischen Isobenzonitril-Geruch nicht bemerkt.

Um uns näher zu orientieren über den Charakter der bei der Reaktion entstehenden Körper, haben wir im

2. Versuch die Einwirkung mit $^1/_{10}$-Normallösungen, also mit grösseren Substanzenmengen, durchgeführt. Zwei Liter der gemischten Lösung enthielten demnach 9·3 g Anilin und 6·9 g Natriumnitrit. Nach Ablauf von drei Wochen haben wir die erste Abscheidung abfiltriert, und erhielten wir daraus durch Anziehen mit Benzol 0·0055 g Diazoamidobenzol. Das auf drei Liter verdünnte Filtrat ergab zwei Monate später den Niederschlag II 0·2150 g, welcher beim Erhitzen im Kapillarrohr von 100 bis 200° zusammenbackte, aber erst bei 230° schmolz. Am Platinblech verbrannt, hinterliess er natronhaltige Asche, trotzdem wurde er fast vollständig mit dunkelroter Farbe aufgenommen von siedendem Benzol. Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dass die Niederschläge hauptsächlich aus dem Natriumsalze des Diazoamidobenzols $(C_6H_5)_2N_3Na$ bestanden, das teilweise als solches vom kochenden Benzol gelöst wird, und teilweise bei längerem Erhitzen, wahrscheinlich unter dem Einfluss geringer Mengen des Wassers, auf freies Diazoamidobenzol zersetzt wird. Im übrigen enthalten die Niederschläge schon ursprünglich geringe Mengen des freien Diazoamidobenzols, das schon von kaltem Benzol mit blassroter Farbe aufgenommen wird.

3. Versuch. Die Zusammensetzung des Systems war identisch mit dem Vorhergehenden. Nach $2^1/_2$ Monaten sammelten wir den Niederschlag I 0·2585 g. Seine Farbe war fahl braun, Schmelzpunkt mit Zersetzung 227°. Benzol extrahierte daraus einen Teil mit rötlicher Farbe, der Rest blieb am Filter als grünlicher Niederschlag des Diazoamidobenzol-Natriumsalzes zurück.

Das Filtrat vom Niederschlag I liessen wir ohne Änderung der Konzentrationsbedingungen 66 Tage lang stehen. Beim Öffnen des Gefässes tritt der sehr intensive, penetrante Geruch nach Karbylamin auf. Die Farbe der Lösung war rötlich mit deutlicher aber schwacher eosinartiger Fluoreszenz. Der schwarze flockige Niederschlag II wog 0·2690 g, erweichte bei 160° und schmolz bei 180°. Durch Auskochen mit 10 ccm Benzol wurde es von leicht löslichen, dunkelrot gefärbten, Diazoamidobenzol enthaltenden Anteilen befreit, der darin unlösliche chokoladenbraune Rückstand backte zusammen bei 210°, zersetzte sich bei 260° und bestand aus dem Natriumsalze des Diazoamidobenzols $C_6H_5N_3NaC_6H_5$.

Kaliumnitrit und Anilin.

Unter Bedingungen, die den bei schon beschriebenen Versuchen eingehaltenen analog waren, wurden je ein Liter $^1/_{50}$-norm. Lösung von

Anilin 1·86 g und Kaliumnitrit 4·25 g zusammengebracht. Nach Ablauf eines Monats wurde am Filter Niederschlag I 0·0018 g gesammelt, dessen Menge sogar zur Schmelzpunktsbestimmung unzureichend war. Da aber Benzol diesem Niederschlage Spuren organischer Substanz mit blassgelber Farbe leicht entzog, so ist wahrscheinlich, dass er Diazoamidobenzol enthielt.

Aus dem auf 3 Liter Inhalt verdünnten Filtrate schied sich im Laufe des zweiten Monats Niederschlag II 0·0545 g von bräunlicher Farbe, der so fest am Filter haftete, dass an ein Loslösen, Schmelzpunktsbestimmung nicht gedacht werden konnte. Schon in kaltem Benzol war der Niederschlag mit rötlicher Farbe leicht löslich. Das Filtrat des zweiten Niederschlages gab nach Verdünnung auf 4 Liter Inhalt am Ende des dritten Monats

Niederschlag III 0·0700 g,

und schliesslich das auf 5 Liter gebrachte Filtrat nach weiteren zwei Monaten lieferte noch Niederschlag IV 0·0404 g. Alle Niederschläge waren miteinander identisch. Das letzte Filtrat besass weingelbe Färbung und roch deutlich nach Karbylamin.

III. Anilinsalze und Nitrite in neutralen wässrigen Lösungen.

Die Reaktion des Silber- oder Natriumnitrits auf neutrale wässrige Lösungen der Anilinsalze sind zweifellos schon öfters Gegenstand der Untersuchung in chemischen Laboratorien gewesen. In der Litteratur der letzten Jahre findet sich in den chemischen Notizen von Curtius [1]) die Angabe, dass reines Anilinsalz und Natriumnitrit in sehr verdünnter kalter, wässriger Lösung Diazoamidobenzol mit guter Ausbeute und vorzüglicher Reinheit liefern. Nach unseren Untersuchungen verlaufen derartige Reaktionen streng genommen nach folgenden Gleichungen:

$$2C_6H_5NH_2.HCl + NaNO_2 \rightleftarrows C_6H_5N_2NH.C_6H_5 + NaCl + 2H_2O + HCl$$

$$2C_6H_5NH_2.HCl + NaNO_2 \rightleftarrows C_6H_5N_2NNaC_6H_5 + 2HCl + 2H_2O$$

$$(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4 + AgNO_2 \rightleftarrows C_6H_5N_2NAgC_6H_5 + H_2SO_4 + 2H_2O$$

u. s. w. u. s. w.

Als annähernd ausschliessliches Reaktionsprodukt tritt das Diazoamidobenzol in einem System wie Anilinchlorhydrat und Silbernitrit auf,

$$2C_6H_5NH_2.HCl + AgNO_2 = C_6H_5N_2NHC_6H_5 + AgCl + HCl + 2H_2O,$$

weil das Silberatom vom Chlor zum unlöslichen Chlorsilber gebunden wird, wodurch die Entstehung des Diazoamidobenzolsilbers unterbleibt.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. **23**, 3035.

In anderen Systemen entstehen neben freiem Diazoamidobenzol auch dessen Metallsalze, z. B. durch Zusammenwirken von Anilinsulfat mit Silbernitrit wird neben freiem Diazoamidobenzol in beträchtlicher Menge das schwerlösliche Diazoamidobenzolsilber gebildet. Analog liegen die Verhältnisse in den aus Anilinsulfat und Chlorhydrat mit Natrium- resp. Kaliumnitrit bestehenden Systemen, mit dem Unterschiede, dass hier die Ausbeute an Diazoamidobenzolsalzen im Verhältnis zur hohen des Diazoamidobenzols sehr gering ist, was vielleicht zum Teil Folge der Leichtlöslichkeit dieser Salze und wahrscheinlich damit zusammenhängenden hohen Ionisation der Lösung ist.

In oben angeführten Reaktionsgleichungen auf der rechten Seite sehen wir überall neben Diazoamidobenzol, resp. seinem Metallsalze, die Molekeln freier Mineralsäuren. Zwischen diesen primären Reaktionsprodukten fanden naturgemäss nach längeren Zeitabschnitten sekundäre Reaktionen statt, und zwar die Umwandlung des Diazoamidobenzols in das Salz des isomeren Amidoazobenzols; die in folgenden Versuchen gesammelten Niederschläge bestanden öfters aus Diazoamidobenzol, den Metallsalzen desselben, Amidoazobenzol und seinen Säuresalzen, ein kompliziertes Gemisch, aus dem die quantitative Isolierung reiner Individuen unmöglich war. Trotz aller Schwierigkeiten bestätigten diese Versuche die Resultate des vorigen Abschnittes.

Die Versuche dieses Abschnittes wurden etwas abweichend als die vorhergehenden angestellt. Sie beschränken sich auf Silber und Natriumnitrit, Anilinsulfat und Chlorhydrat. Mit vier qualitativ verschiedenen, aus diesen Elementen zusammengesetzten Systemen:

Natriumnitrit und Anilinchlorhydrat,
Silbernitrit und Anilinchlorhydrat,
Natriumnitrit und Anilinsulfat,
Silbernitrit und Anilinsulfat,

wurden zusammen 16 quantitativ verschiedene Versuche angestellt, zum Zwecke der Orientierung über den Einfluss der Masse auf den Verlauf der Reaktionen. Es wurden z. B. 0·5 g-Mol. Natriumnitrit auf 1 g-Mol. Anilinchlorhydrat, resp. 1, 2 oder 4 g-Mol. Natriumnitrit auf 1 g-Mol. Anilinchlorhydrat, oder z. B. 1 g-Mol. Anilinsulfat auf 0·5 g-Mol. Silbernitrit, resp. 1, 2, oder 4 g-Mol. dieser Substanz, zur Reaktion gebracht. Die ausgeschiedenen Niederschläge wurden gewöhnlich nach 24 Stunden auf tarierten Filtern gesammelt und dann lufttrocken gewogen. Die Filtrate wurden ohne Verdünnung zu erleiden unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen bis zur Ausscheidung grösserer Mengen neuer Niederschläge stehen gelassen. Auf diese Weise wurden die zweiten,

in manchen Fällen sogar die dritten und vierten Niederschläge isoliert. Die qualitative Zusammensetzung jedes Niederschlages wurde besonders geprüft.

Um über die Natur der Niederschläge Aufschluss zu erlangen, haben wir folgenden Vorversuch angestellt: Bei 0° wurde ein verdünnt wässriges System vorbereitet, welches in 2 Liter 5·68 g Anilinsulfat und 3·08 g Silbernitrit, also äquimolekulare Mengen beider Stoffe enthielt. Die im ersten Momente farblose Lösung trübte und färbte sich nach drei Minuten grünlich-gelb und schied nach zwei Stunden reichlich einen gelben Niederschlag, der trocken 2·132 g wog. Die nähere Untersuchung ergab, dass der Niederschlag aus fast chemisch reinem Silbersalze des Diazoamidobenzols bestand. Er war unlöslich in Wasser, Äther, Alkohol und Benzol, dieser letztere löste nur Spuren mit blass-gelber Farbe auf. Am Platinblech verbrannte er unter Zurücklassung eines glänzenden Fleckes von metallischem Silber. Im Kapillarrohr zersetzte er sich bei 190°. Mit Mineralsäuren gekocht erlitt er ebenfalls Zersetzung unter Ausscheidung von Stickstoff. In siedendem Eisessig löste er sich auf unter weitgehender Veränderung seiner chemischen Natur: beim Erkalten der Lösung schieden sich nämlich schöne Nadeln des Silberacetates aus, und die alkalisierten Filtrate gaben an Äther das Amidoazobenzol ab, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 132° schmolz.

0·3625 g des ursprünglichen, an der Luft ausgetrockneten Niederschlages hinterliessen nach dem Verbrennen im geräumigen Porzellantiegel 0·1325 g Silber.

Berechnet für $C_6H_5N_2NAgC_6H_5$	Gefunden
Silber 35·53%	36·55%

Das Resultat der Analyse und das Verhalten des Niederschlages liessen keinen Zweifel über die Natur desselben als Silbersalz des Diazoamidobenzols zu.

Das Filtrat vom oben beschriebenen Niederschlage besass vorerst hellgelbe Färbung, doch schon nach fünf Stunden trübte es sich und nahm eine rötliche Farbe an. Obwohl die Temperatur unterdessen auf 5° gestiegen war, konnte keine Stickstoffentwicklung in der Lösung bemerkt werden. Der nach drei Tagen abfiltrierte zweite Niederschlag wog 0·180 g. Er enthielt hauptsächlich das in Benzol leicht lösliche Diazoamidobenzol, neben geringer Menge des unveränderten Silbernitrits. Da im Filtrate nach längerer Zeit nur noch geringe Mengen (0·060 g) des Niederschlages entstanden, wurde am Wasserbade zur Trocknis ein-

gedampft, und im Rückstande, dessen Menge 4·25 g betrug, das Verhältnis von Silber und Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt:

0.583 g Substanz hinterliessen beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure 0·014 g Rückstand. Aus dem Filtrate wurden gewonnen: 0·1925 g Chlorsilber und 0·5855 g Baryumsulfat.

Der analysierte Abdampfrückstand enthielt demnach an in Salpetersäure unlöslichen Körpern 2·40 %,
Silber 24·75 %,
Schwefelsäure berechnet als SO_4 41·50 %,
der Rest 31·35 %
bestand aus Wasser und organischer Substanz, welche durch Äther den Filtraten vom Baryumsulfat entzogen und nach ihrem Schmelzpunkte, bei 95°, als Diazoamidobenzol erkannt wurde. Vorausgesetzt, dass das Silber im Rückstande als saures Sulfat $AgHSO_4$ enthalten war, entfallen auf dieses Salz von den gefundenen 41·5 % SO_4 ca. 22 % SO_4, der Rest stellt die freie, im Rückstande anwesende Schwefelsäure vor. Der Verlauf des ganzen Versuches bestätigt genau die Angabe, dass die Wirkungsweise des Silbernitrits auf Anilinsulfat durch zwei folgende Gleichungen dargestellt wird:

$$(C_6H_6NH_2)_2H_2SO_4 + AgNO_2 = H_2SO_4 + 2H_2O + C_6H_5N_2NAgC_6H_5$$
$$(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4 + AgNO_2 = AgHSO_4 + 2H_2O + C_6H_5N_2NHC_6H_5,$$

die erste derselben veranschaulicht die Hauptreaktion.

Natriumnitrit und Anilinchlorhydrat.

1. Versuch. ½ Mol. $NaNO_2$ + 1 Mol. $C_6H_5NH_2.HCl$.

In einer bei 0° dargestellten Lösung aus 1 Liter $^1/_{100}$-norm. Natriumnitrit (0·69 g) und 1 Liter $^1/_{50}$-norm. Anilinchlorhydratlösung (2·59 g) tritt hellgelbe Färbung und sodann bräunliche Trübung auf, die im Laufe von 24 Stunden zum braunen Niederschlage wurde. Derselbe ging aber durch alle Filter, infolgedessen mussten wir den Versuch aufgeben.

2. Versuch. 1 Mol. $NaNO_2$ + 1 Mol. $C_6H_5NH_2.HCl$.

Je 1 Liter $^1/_{50}$-Normallösung von Natriumnitrit (1·38 g) und Anilinchlorhydrat (2·59 g) wurden zusammengebracht und nach 24 Stunden von ausgeschiedenem Niederschlage abfiltriert. Teilweises Durchgehen des Niederschlages war auch hier zu bemerken. Trocken wog
der Niederschlag I 0·567 g
und bestand aus fast ganz reinem Diazoamidobenzol, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den richtigen Schmelzpunkt 97° zeigte. Das Filtrat lieferte noch nach zwei Tagen den

Niederschlag II 0·8100 g
und nach weiteren drei Tagen den Niederschlag III 0·1280 g,
die alle beide chemisch identisch waren mit dem Niederschlag I.

3. Versuch. 2 Mol. $NaNO_2$ + 1 Mol. $C_6H_5NH_2.HCl$.

Bei 0° wurden zusammengemischt: 1 Liter $^1/_{25}$-norm. Natriumnitrit (2·76 g) mit 1 Liter $^1/_{50}$-norm. Anilinchlorhydrat (2·59). Nach zehn Minuten wurde die Flüssigkeit gelb, dann braun und trübe, und schied an der Oberfläche einen Niederschlag ab. In der Flüssigkeit selbst konnte man schwache Stickstoffentwickelung bemerken. Nach Ablauf von 24 Stunden abfiltrierter Niederschlag I wog 0·713 g, er war zusammengebacken, fast schwarz, schmolz bei 60—65°, sehr leicht und ohne Rückstand in Benzol löslich: verunreinigtes Diazoamidobenzol.

Im Filtrate bildeten sich auch im Laufe von fünf Tagen keine weiteren Mengen des Niederschlages.

4. Versuch. 4 Mol. $NaNO_2$ + 1 Mol. $C_6H_5NH_2.HCl$.

Bei 0° wurden zusammengemischt: 1 Liter $^1/_{12\cdot5}$-norm. Natriumnitrit (5·52 g) mit 1 Liter $^1/_{50}$-norm. Anilinchlorhydrat (2·59). Nach 48 Stunden abfiltrierter Niederschlag I wog 0·642 g. Er bestand aus reinem Diazoamidobenzol. Im Filtrate machte sich geringe Stickstoffentwickelung bemerkbar und es schied sich ein Niederschlag II ab, der nach drei Tagen abfiltriert 0·119 g wog und mit vorhergehendem identisch war. Schliesslich bildeten sich geringe Mengen des festen Diazoamidobenzols noch beim Eindampfen der Lösung, es wog 0·0555 g.

Sowohl in diesem, wie auch in anderen analogen Fällen haben wir versucht, in den letzten Filtraten die Menge des unveränderten Nitrits quantitativ zu bestimmen, jedoch ohne zuverlässige Resultate zu erzielen, da das Kaliumpermanganat teilweise auch zur Oxydation organischer Substanzen verbraucht wurde, und überdies die manchmal recht intensive rötliche Färbung der Filtrate ein genaues Beobachten der Farbenveränderung beim Titrieren illusorisch machte.

Die hier geschilderten Reaktionen verlaufen getreu der Gleichung
$$2C_6H_5NH_2.HCl + NaNO_2 = C_6H_5N_2NHC_6H_5 + NaCl + HCl + 2H_2O$$
und ergeben die günstigste Ausbeute an Diazoamidobenzol bei Wechselwirkung äquimolekularer Mengen von Natriumnitrit und salzsaurem Anilin, lieferten nämlich in diesem Falle 76·4 % der theoretisch berechneten Menge (2. Versuch).

Silbernitrit und Anilinchlorhydrat.

1. Versuch. $^1/_2$ Mol. $AgNO_2$ + 1 Mol. $C_6H_5NH_2.HCl$.

Bei 0° wurden zusammengebracht: 1 Liter $^1/_{100}$-norm. Äthylnitrit (1·54 g) mit 1 Liter $^1/_{50}$-norm. Anilinchlorhydrats (2·59 g).

Es entstand sofort der weisse, käsige Niederschlag von Chlorsilber, welcher im Laufe von 24 Stunden infolge der Ausscheidung organischer Substanz braun wurde. Während des Filtrierens ging der Niederschlag teilweise durch das Filter. Der Niederschlag bestand aus einem Gemisch von Chlorsilber, Diazoamidobenzol und sehr geringer Menge des Diazobenzolsilbers, und wog 1·2960 g.
Die Menge von Chlorsilber, welche in diesem Falle hat entstehen sollen, berechnet sich zu 1·435 g.

Die erhebliche Differenz entfällt weniger auf diejenige Menge von Chlorsilber, welche die Poren des Filters passiert hat, als auf in der Auflösung in Form von Diazoamidobenzolsilber zurückgebliebenes Metall. Dass dieses letztere schwer lösliche organische Metallsalz auch im Niederschlage trotz der zu ihrer Bildung ungünstigen Verhältnisse enthalten war, beweist das Verhalten des Niederschlages gegenüber Benzol. Während nämlich die ersten dunkelbraunen Benzolauszüge nur freies Diazoamidobenzol lieferten, krystallisierte nach längerem Stehen der folgenden, hellgelben Benzolextrakte minimale Menge des Diazoamidobenzolsilbers in gelbbraunen Nädelchen aus.

2. Versuch. 1 Mol. $AgNO_2$ + 1 Mol. $C_6H_5NH_2.HCl$.

Bei 0° wurde 1 Liter $^1/_{100}$-norm. Silbernitrits (1·54 g) mit 1 Liter $^1/_{100}$-norm. Anilinchlorhydrat (1·295 g) versetzt. Sofort entstand der weisse Niederschlag von Chlorsilber, der sich nach 10 Minuten gelblich und nach 14 Stunden braun färbte. Nach 24 Stunden wurde der
Niederschlag I abfiltriert 1·9260 g.
Derselbe enthielt an in Benzol unlöslichem $AgCl$ 1·3605 g,
Die Differenz 0·5655 g
repräsentiert fast reines Diazoamidobenzol. Das Filtrat vom Niederschlag I wurde trübe, es erlitt eine teilweise Zersetzung unter Ausscheidung von freiem Stickstoff und schied nach längerem Stehen
Niederschlag II 0·203,
welcher durch braunrote Nebenprodukte verunreinigtes Diazoamidobenzol vom Schmelzpunkt ca. 80° enthielt.

Die berechnete Menge an Chlorsilber, welche in diesem Versuche sich hat abscheiden sollen, beträgt 1·435 g.

3. Versuch. 2 Mol. $AgNO_2$ + 1 Mol. $C_6H_5NH_2.HCl$.

Bei 0° wurde 1 Liter $^1/_{100}$-Normallösung Silbernitrit (1·54 g) mit 1 Liter $^1/_{200}$-Normallösung Anilinchlorhydrat (0·6475 g) versetzt.

Der sofort sich bildende weisse Niederschlag von Chlorsilber färbt sich nach 20 Minuten gelblich und behält schon diese Farbe, trotzdem die Flüssigkeit nach Verlauf einer Stunde sich von der Oberfläche allmählich zu bräunen beginnt. Nach 24 Stunden abfiltriert, wog

Niederschlag I 1·9555 g.

Der Niederschlag musste die ganze theoretisch berechnete Menge von 0·7175 g Chlorsilber enthalten und ausserdem Diazoamidobenzol, resp. dessen Silbersalz, sowie gewisse Mengen des unveränderten, für diesen Versuch im Überschuss angewandten Silbernitrits.

Niederschlag II wog 0·0920 g

und bestand aus fast reinem Diazoamidobenzol,

Niederschlag III wog 0·0385 g,

aus zersetzter organischer, in Benzol unlöslicher Substanz. Schliesslich durch Abdampfen der letzten Filtrate zur Trockne wurden 0·112 g an festem Rückstand erhalten. Alles zusammen beträgt 2·1980 g, was gegenüber der zur Reaktion verwandten Masse einen Überschuss von 0·0105 g ergiebt, höchst wahrscheinlich infolge der Feuchtigkeit der gewogenen Niederschläge. Die letzte Zahl repräsentiert einen Fehler von 0·5 %, was die angewandte Untersuchungsmethode in ziemlich günstigem Lichte vorstellt.

4. Versuch. 4 Mol. $AgNO_2$ + 1 Mol. $C_6H_5NH_2.HCl$.

1 Liter $^1/_{100}$-Normallösung Silbernitrit (1·54 g) wurde mit 1 Liter $^1/_{400}$-Normallösung Anilinchlorhydrat (0·32375 g) bei 0° versetzt.

Der weisse Niederschlag von Chlorsilber entstand sofort. Die Flüssigkeit nimmt nach 30 Minuten hellgelbe Färbung an, der Niederschlag schwimmt obenauf, und erst nach 3 Stunden färbt er sich gelb. Nach 24 Stunden wog Niederschlag I 0·9855 g.

Die theoretisch berechnete Menge von Chlorsilber, die in diesem Versuche entstehen sollte, betrug 0·35875 g. Der Rest musste demnach das freie Diazoamidobenzol und dessen Silbersalz neben grösserer Menge unveränderten Silbernitrits enthalten. Das rosarote Filtrat vom Niederschlag I blieb längere Zeit vollkommen klar. Die Abscheidung weiterer Niederschläge konnte erst durch teilweises Eindampfen der Lösung angeregt werden, da aber bei dieser Manipulation gleichzeitig eine Reduktion des Silbernitrits zum Silbermetall stattfindet, haben wir den Versuch abgebrochen.

Die hier beschriebenen Versuche beweisen, dass in einem aus Silbernitrit und Anilinchlorhydrat bestehenden Systeme die Reaktion fast ausschliesslich nach der Gleichung

$$2C_6H_5NH_2.HCl + AgNO_2 = AgCl + C_6H_5N_2NHC_6H_5 + HCl + 2H_2O$$

verläuft, und dass die Ausbeuten am günstigsten sind bei Anwendung äquimolekularer Mengen beider Bestandteile.

Natriumnitrit und Anilinsulfat.

1. Versuch. $^1/_2$ Mol. $NaNO_2$ + 1 Mol. $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$.

1 Liter $^1/_{100}$-norm. Natriumnitritlösung (0·69 g) wurde bei 0° mit 1 Liter $^1/_{50}$-norm. Anilinsulfatlösung (5·68 g) versetzt.

Schon nach 5 Minuten ist die Lösung gelb, später dunkelbraun gefärbt. Nach 24 Stunden wurde Niederschlag I abfiltriert, er wog 0·667 g und bestand aus stark verunreinigtem, in Benzol mit dunkelroter Farbe löslichem Diazoamidobenzol, Schmelzp. 55—70°. Nach 2 Tagen wurde der Niederschlag II abfiltriert 0·307 g, der bräunlichgelb gefärbt und deutlich krystallinisch war und erst bei 270° unter Schwärzung schmolz. Der Körper ist schon als Produkt sekundärer Reaktion zwischen Diazoamidobenzol und Schwefelsäure aufzufassen und bestand der Hauptsache nach aus Amidoazobenzolsulfat.

2. Versuch. 1 Mol. $NaNO_2$ + 1 Mol. $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$.

Aus je einem Liter $^1/_{50}$-norm. Lösung beider Bestandteile wurde durch Vermischen bei 0° die Lösung vorbereitet, an der gleiche Erscheinungen, wie oben beschrieben, zu bemerken waren. Ausserdem trat hier sehr schwache Stickstoffentwicklung auf. Nach der Reihe wurden gesammelt nach 24 Stunden Niederschlag I 1·2948 g,
nach weiteren 2 Tagen Niederschlag II 0·5150 g,
nach 3 Tagen Niederschlag III 0·0830 g,
die alle aus durch roten Farbstoff stark verunreinigtem Diazoamidobenzol bestanden.

3. Versuch. 2 Mol. $NaNO_2$ + 1 Mol. $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$.

1 Liter $^1/_{25}$-norm. $NaNO_2$ (2·76 g) wurde bei 0° mit 1 Liter $^1/_{50}$-norm. Anilinsulfat (5·68 g) vermischt.

Das Verhalten der Lösung ist identisch mit demjenigen im 2. Versuch. Auch hier wurden nacheinander drei Niederschläge des Diazoamidobenzols abfiltriert vom Gewichte:

2·439 g	vom Schmelzpunkt ca.	90°
0·595	„	85—90
0·095	„	87—97.

Erst nach längerem Stehen des letzten Filtrates schied sich

Niederschlag IV 0·0575 g

und schliesslich während des Eindampfens der Lösung

Niederschlag V 0·123 g.

Die beiden letzteren enthielten nur Spuren von Diazoamidobenzol, dagegen viel metallisch glänzender, in Benzol kaum löslicher organischer Zersetzungsprodukte.

4. Versuch. 4 Mol. $NaNO_2 + 1$ Mol. $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$.

1 Liter $^1/_{12\cdot5}$-norm. Natriumnitritlösung (5·52 g) wurde mit 1 Liter $^1/_{50}$-norm. Anilinsulfatlösung (5·68 g) bei 0° versetzt.

Unter ganz analogen Umständen, wie oben beschrieben, wurden mit etwas rotem Farbstoff verunreinigte Diazoamidobenzol-Niederschläge gesammelt. Dieselben wogen 2·6860 g und schmolzen bei ca. 75—80°.

0·1010 g	87—97°
0·0575	90—97

Die folgenden Ausscheidungen enthielten schon bedeutende Mengen von Zersetzungsprodukten.

Im allgemeinen haben wir zu bemerken, dass gerade aus Anilinsulfat und Natriumnitrit bestehende Systeme am meisten zur Bildung pechartiger Niederschläge und grosser Mengen des intensiv roten Farbstoffes hinneigen; dieses hat zweifellos seine Erklärung im kondensierenden Einflusse des hier auftretenden sauren Natriumsulfates

$$(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4 + NaNO_2 = NaHSO_4 + 2H_2O + C_6H_5N_2NHC_6H_5.$$

Silbernitrit und Anilinsulfat.

1. Versuch. $^1/_2$ Mol. $AgNO_2 + 1$ Mol. $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$.

1 Liter $^1/_{100}$-norm. Silbernitritlösung (1·54 g) wurde bei 0° mit 1 Liter $^1/_{50}$-norm. Anilinsulfatlösung (5·68 g) versetzt.

Allmählich entstand in der Flüssigkeit ein gelber Niederschlag mit einem Stich ins Hellbraune, welcher, nach 48 Stunden abfiltriert, lufttrocken 1·8960 g wog. Im Kapillarrohr erhitzt, zersetzte sich der Niederschlag bei 145°, unter der Lupe beobachtet bestand er aus goldgelben Blättern. Mit Benzol ausgekocht löste er sich teilweise mit roter Farbe auf, und die Lösung setzte nach dem Erkalten die feurig-rote Krystallisation ab, welche bei 200° ihre Farbe verliert und bei 210° momentan sich zersetzt. Ein anderer in Benzol unlöslicher Anteil des ursprünglichen Niederschlages bleibt am Filter als olivengrünlicher Niederschlag zurück und zersetzt sich bei 198°. Beide Fraktionen bestanden aus den Silbersalzen des Diazoamidobenzols.

Das wässrige Filtrat des ursprünglichen Niederschlages färbte sich nach zwei Tagen orangerot und schied nach längerem Stehen an der Oberfläche der Flüssigkeit einen Spiegel von metallischem Silber ab. Der Niederschlag wog 0·0605 g und enthielt nur sehr geringe Mengen organischer Substanz neben reinem Metall.

2. Versuch. 1 Mol. $AgNO_2$ + 1 Mol. $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$.

1 Liter $^1/_{100}$-norm. Silbernitritlösung (1·54 g) wurde bei 0° mit 1 Liter $^1/_{100}$-norm. Anilinsulfatlösung (2·84 g) versetzt. Nach 10 bis 15 Minuten bildet sich ein gelber Niederschlag, der allmählich dunkler wird und schliesslich eine grünlich-braune Farbe annimmt. Er wog 2·803 g. In trocknem Zustande ist er oliv-gelb gefärbt, zersetzt sich bei 185° und verhält sich Benzol gegenüber analog dem vorhergehenden. Er bestand demnach aus Diazoamidobenzolsilber. Im wässrigen Filtrate erfolgte ebenfalls eine Ausscheidung von Silberspiegel.

3. Versuch. 2 Mol. $AgNO_2$ + 1 Mol. $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$.

1 Liter $^1/_{100}$-norm. Silbernitritlösung (1·54 g) wurde bei 0° mit 1 Liter $^1/_{200}$-norm. Anilinsulfatlösung (1·42 g) versetzt. Nach 5 Minuten färbte sich die Lösung grünlich-gelb und schied erst nach $^1/_2$ Stunde einen Niederschlag, der, nach 24 Stunden abfiltriert, lufttrocken 1·9550 g wog. Er war schmutzig gelb gefärbt und zersetzte sich bei 200°. Schon durch kaltes Benzol konnten wir dem Niederschlag mit rotgelber Farbe etwas organischer Substanz entziehen, was darauf hindeutet, dass der Niederschlag aus Diazoamidobenzolsilber und geringer Menge des freien Diazoamidobenzols bestand.

Das trübe Filtrat entwickelte etwas Stickstoff und schied nach längerer Zeit den Niederschlag II aus 0·1495 g. Derselbe enthielt neben Diazoamidobenzol wahrscheinlich sein Silbersalz oder unverändertes Silbernitrit neben metallischem Silber. Seine Zusammensetzung konnte der geringen Menge halber nicht sicher festgestellt werden.

4. Versuch. 4 Mol. $AgNO_2$ + 1 Mol. $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$.

1 Liter $^1/_{100}$-norm. Silbernitritlösung (1·54 g) wurde bei 0° mit 1 Liter $^1/_{400}$-norm. Anilinsulfatlösung (0·71 g) vermischt.

Nach einer halben Stunde entstand ein citrongelber Niederschlag, der allmählich von oben bräunliche Farbe annahm.

Er wog lufttrocken 1·5020 g, war schmutzig-gelb gefärbt und zersetzte sich bei 190—200°. Das Verhalten und die Zusammensetzung schien in diesem Falle identisch mit denjenigen im 3. Versuch zu sein. In diesen beiden Versuchen enthielten die ersten Niederschläge zweifel-

los auch unverändertes, im Überschuss angewandtes Silbernitrit, die theoretisch leicht zu berechnenden Ausbeuten von Diazoamidobenzolsilber, die geringer sind als die gefundenen Mengen, weisen darauf bestimmt hin.

Schliesslich sei hervorgehoben, dass auch alle diese Versuche die schon oben (S. 156) angeführten Reaktionsgleichungen eines aus Silbernitrit und Anilinsulfat aufgebauten Systems bestätigen.

IV. Anilinsalze und Nitrite in sauren wässrigen Lösungen.

Die Untersuchung der Reaktionen zwischen Anilinsalzen und Nitriten in durch Mineralsäuren angesäuerten Lösungen hat für Erkennung der günstigsten Bedingungen der vollständigen Diazotierung besondere Wichtigkeit. Es ist seit langer Zeit bekannt, dass in dem Masse, wie die Acidität der Lösung des Salzes einer aromatischen Base wächst, die Ausbeute an Diazoamidokörpern, die im Vorgange des Diazotierens in neutralen Lösungen das Hauptprodukt bilden, zu gunsten der wahren Diazokörper zurückgeht. Wie stark das Verhältnis der Ausbeuten beider Körperarten von den variierenden Mengen der im System enthaltenen Säuren abhängig ist, hat der eine von uns früher am klassischen Beispiel des Nitrils der *m*-Homoanthranilsäure

CH_3

NH_2

CN

genügend dargethan[1]). Da wir auf diese Weise von vornherein über die Unterschiede im Verhalten der sauren und neutralen Lösungen orientiert waren, haben wir die diesbezüglichen Versuche in kürzester Zeit und ohne besondere Schwierigkeiten durchführen können.

Natriumnitrit und mit Salzsäure angesäuertes Anilinchlorhydrat.

1. Versuch. 1 Mol. $NaNO_2$ + 1 Mol. $C_6H_5NH_2.HCl$ + 1 Mol. HCl.

500 c³ $^1/_{50}$-norm. Natriumnitritlösung (0·69 g) wurden bei 0° mit 500 c³ ebensolcher Anilinchlorhydratlösung (1·295 g) und 10 c³ normaler Salzsäure versetzt.

---

[1]) St. Niementowski, Ber. d. chem. Ges. 26, 51.

Die anfangs farblose Lösung färbte sich im Laufe einer Stunde deutlich gelb und schied nach 24 Stunden einen braunen Niederschlag I, welcher 0·453 g wog. Später wurde noch ein Niederschlag II abfiltriert vom Gewichte 0·0655 g. Beide Niederschläge bestanden aus Diazoamidobenzol. Das letzte Filtrat enthielt das Diazobenzolchlorid, neben Phenol, dem Zersetzungsprodukte des ersten.

2. Versuch. 1 Mol. $NaNO_2$ + 1 Mol. $C_6H_5NH_2.HCl$ + 2 Mol. HCl. Bei Anwendung von 2 Mol. Salzsäure auf je ein Mol. Anilinchlorhydrat findet im Diazotierungsprozesse keine Abscheidung des festen Diazoamidobenzols statt.

Silbernitrit und mit Salzsäure angesäuertes Anilinchlorhydrat.

1. Versuch. 1 Mol. $AgNO_2$ + 1 Mol. $C_6H_5NH_2.HCl$ + 1 Mol. HCl 250 ccm $^1/_{100}$-norm. Silbernitritlösung (0·385 g) wurden bei 0° mit gleichem Volumen $^1/_{100}$-norm. Anilinchlorhydratlösung (0.32375 g) und 2·5 ccm normaler Salzsäure versetzt.

Es entsteht sofort der weisse Niederschlag von Chlorsilber, der nach 24 Stunden brauner wurde und lufttrocken 0·480 g wog. Nach Abzug der berechneten Menge von Chlorsilber 0·359 g verbleibt als Gewicht des Diazoamidobenzols 0·121 g. Nach weiteren 48 schieden sich noch 0·112 g desselben Körpers, die Gesamtausbeute betrug also 0·233 g Diazoamidobenzol.

2. Versuch. 1 Mol. $AgNO_2$ + 1 Mol. $C_6H_5NH_2.HCl$ + 2 Mol. HCl. Bei Anwendung doppelter Menge Salzsäure, bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen, wurde das Gewicht des Niederschlag I zu 0·431 g gefunden. Hiervon $AgCl$ 0·359 g

Diazoamidobenzol 0·072 g.

Nach 48 Stunden schied sich aber noch 0·1265 g bei 85° schmelzenden Diazoamidobenzols, die Gesamtausbeute betrug demnach 0·1985 g, nur recht unbedeutend weniger, als im 1. Versuch.

Natriumnitrit und mit Schwefelsäure angesäuertes Anilinsulfat.

1. Versuch. 1 Mol. $NaNO_2$ + 1 Mol. $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$ + 1 Mol. H_2SO_4.

1 Liter $^1/_{50}$-norm. Natriumnitritlösung (1·38 g) wurde bei 0° mit 1 Liter $^1/_{50}$-norm. Anilinsulfatlösung (5·68 g) und 20·1 c³ Schwefelsäure vom Gehalt 1·96 g H_2SO_4 versetzt. Sofort nach dem Vermischen färbt sich die Lösung gelb, im Laufe von 20 Minuten orange-rot, und nach einer Stunde wurde sie trübe. Der nach 24 Stunden abfiltrierte, schmutzig braune Niederschlag I wog 0·3725 g.
Im Kapillarrohr zieht er sich bei 50° zusammen, und bei 90—105° schmilzt er teilweise. Im Benzol ist er nur zum Teil löslich, denn er enthielt neben freiem Diazoamidobenzol auch dessen Umlagerungsprodukt, das Sulfat des Amidoazobenzols.

Es wurden noch nacheinander Niederschlag II 0·2870 g
und Niederschlag III 0·0354 g
von mit dem ersten gleicher Zusammensetzung gesammelt.

2. Versuch. 1 Mol. $NaNO_2$ + 1 Mol. $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$ + 2 Mol H_2SO_4.

Es wurde hier die doppelte Menge von Schwefelsäure, auf den vorhergehenden gleiche Mengen der übrigen Bestandteile verwendet.

Niederschlag I wog 0·108 g
Niederschlag II „ 0·2350 g
Niederschlag III „ 0·0141 g.

Alle drei bestehen aus einer Mischung des Diazoamidobenzols mit dem Sulfat des Amidoazobenzols.

Ihre Gesamtmenge betrug in diesem Versuche 0·3571 g, während im 1. Versuch 0·6949 g, der Zusatz der zweiten Molekel Schwefelsäure erniedrigte demnach fast um die Hälfte die Ausbeute an in wässriger Lösung unlöslichen Stoffen.

Silbernitrit und mit Schwefelsäure angesäuertes Anilinsulfat.

1. Versuch. 1 Mol. $AgNO_2$ + 1 Mol. $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$ + 1 Mol. H_2SO_4.

250 c³ $^1/_{100}$-norm. Silbernitritlösung (0·385 g) wurden bei 0° mit 250 c³ $^1/_{100}$-norm. Anilinsulfatlösung (0·71 g) und einer Molekel Schwefelsäure in Form einer normalen Lösung versetzt.

Nach 24 Stunden war die orangerote Lösung kaum merklich getrübt. Im Laufe des folgenden Tages stieg die Temperatur der Lösung auf + 12°, es tritt schwache Stickstoffentwickelung und geringe Menge des Niederschlages auf. Nach 3 Tagen wurde abfiltriert und der Niederschlag I lufttrocken gewogen 0·1714 g.

Er bestand aus silberglänzenden Blättern des fast chemisch reinen Sulfates des Amidoazobenzols, der bei ca. 230° erweichte und bei 260° zersetzt war.

2. Versuch. 1 Mol. $AgNO_2$ + 1 Mol. $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$ + 2 Mol. H_2SO_4.

In einem unter denselben Konzentrationsbedingungen wie im 1. Versuch vorbereiteten, aber zwei Molekeln Schwefelsäure enthaltenden System entsteht auch nach sehr langer Zeit kein Niederschlag. Erst als nach zwei Monaten durch freiwilliges Verdunsten der Lösung die Menge derselben auf die Hälfte gesunken ist, konnten wir am Filter

0·0383 g

eines bei 235° sich zersetzenden Niederschlages aufsammeln, der aus reinem Sulfat des Amidoazobenzols bestand. Es tritt in diesem Falle sehr deutlich der Einfluss der verdoppelten Säuremenge auf.

V. Rückblick.

Die Diskussion der experimentellen Ergebnisse eröffnen wir mit dem Hinweis auf die Entstehung des Diazoamidobenzols resp. seiner Salze in wässerigen Lösungen von Anilin und Alkali- resp. Silbernitrit. Es ist das, sofern wir in der uns zugänglichen chemischen Litteratur konstatieren konnten, eine neue, auf Grund der älteren Anschauungen nur schwer zu erklärende Beobachtung. Im Rahmen älterer Theorien würde man annehmen müssen, dass die Molekeln der Nitrite in wässrigen Lösungen oxydierend wirken; die Entstehung des Diazoamidobenzolsilbers aus Anilin und Silbernitrit wäre einfach als eine Oxydation des Anilins gemäss der Gleichung

$$2C_6H_5NH_2 + AgNO_2 = 2H_2O + C_6H_5N_2NAgC_6H_5$$

aufzufassen. In diesem Falle wäre es aber unverständlich, warum ebenso die freie Salpetersäure, oder den Nitriten nächste Nitrate, z. B. das Sibernitrat $AgNO_3$, in der wässrigen Lösung aus Anilin kein Diazoamidobenzol bilden. Die durch besondere Versuche festgestellte Nichtentstehung dieses letzteren bei der Wechselwirkung von Silbernitrat und Anilin zwingt schon zur Annahme anderer Erklärung.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation, die vor zehn Jahren von Arrhenius in unsere Wissenschaft eingeführt und deren Lebensfähigkeit bis jetzt hauptsächlich auf dem physikalisch-chemischem Gebiete erprobt wurde, leistet auch beim Deuten organischer Prozesse ausgezeichnete Dienste. Bekanntlich existieren nach dieser Theorie in wässriger Lösung z. B. von Anilin und Nitriten neben den Molekeln

$$C_6H_5NH_2;\ AgNO_2 \text{ u. s. w.}$$

auch kleinere Teilchen: Ionen

$$C_6H_5NH,\quad H;\quad Ag,\quad NO_2 \text{ u. s. w.}$$

in Mengen, die desto grösser sind, je höher die Temperatur und je grösser die Verdünnung der Lösung. Das elektronegative Ion der Nitrite NO_2, welches identisch ist mit dem Ion der salpetrigen Säure, bildet in diesen Systemen die aktive Masse, welche in Reaktion mit den Anilinionen tritt. Dieses NO_2-Ion ist sowohl in wässrigen Lösungen der freien salpetrigen Säure, wie auch in denjenigen ihrer Salze enthalten, infolgedessen müssen beide Stoffarten qualitativ identisch auf das Anilin einwirken.

Die wässrige Lösung des Silbernitrats enthält als Ionen

$$Ag \text{ und } NO_3;$$

angesichts der Abwesenheit der NO_2-Ionen ist in diesem Falle die Verschiedenheit der Wirkungsweise dieses Stoffes auf das Anilin einleuchtend.

Was das quantitative Ergebnis obiger Reaktionen in einer gegebenen Zeit anbelangt, so ist dieses eine Funktion der Geschwindigkeit der Reaktion, also in erster Linie von dem Verhältnis der ionisierten gegenüber den unzersetzten Molekeln abhängig; es wird günstiger bei höheren Temperatur- und grösseren Verdünnungsgraden, wird aber auch abhängig von verschiedenen anderen Faktoren, unter denen, wie wir durch diese Arbeit nachweisen, das Gleichgewicht der Ionisation, ein Begriff, der unten näher erläutert wird, wichtige Stellung einnimmt.

Beim näheren Beobachten des experimentellen Materials finden wir, dass die beste Ausbeute an Diazoamidobenzol, resp. dessen Salzen in denjenigen Fällen erzielt wurde, in welchen der Ionisationszustand des Anilins und des zur Reaktion verwandten Nitrites, durch Leitfähigkeitskonstanten der wässrigen Lösungen beider Bestandteile bestimmt, annähernd gleich war. Von den untersuchten Systemen ergab die beste Ausbeute Anilin und Silbernitrit, bedeutend schlechter wurde das Resultat aus Anilin und Kalium-, resp. Natriumnitrit. Anilin und Silbernitrit sind in wässriger Lösung analog stark dissociiert, während im Ionisationszustand beider Alkalinitrite einerseits und Anilins andererseits sehr grosse Unterschiede bestehen. Um diese Gesetzmässigkeit besser hervortreten zu lassen, soll noch die Leitfähigkeit der wässrigen Anilinlösungen genau gemessen werden.

Einen hervorragenden Einfluss auf die quantitative Ergiebigkeit der Reaktion übt auch die Schwerlöslichkeit der Reaktionsprodukte, in gegebenem Falle die praktische Unlöslichkeit des Diazoamidobenzolsilbers

aus. Als feste Phase des neu entstehenden inhomogenen Systems hat es nur geringen Anteil an der umgekehrten Reaktion im Sinne der Gleichungen von rechts nach links.

Die im zweiten Kapitel mitgeteilten Zahlen liefern noch einen andern schönen Beweis der Richtigkeit unserer Auffassungsweise. Wir fanden nämlich, dass z. B. die Ausbeute an Diazoamidobenzolsilber aus Anilin und Silbernitrit in dem Masse wächst, wie die Verdünnung der Lösungen steigt, was im Einklang steht mit denjenigen Konsequenzen, die aus dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze zu ziehen sind.

Aus 2 Liter Lösung wurden 0·1955 g
„ 3 „ „ „ 0·5210 „
„ 4 „ „ „ 1·0070 „

Diazoamidobenzol gewonnen. Wenn man bedenkt, dass die Art der Ausführung dieser Versuche diesem Ziele nicht genau dienen kann, weil die absoluten Massen, die in Systemen enthalten waren, von Fall zu Fall wechselten und auch die Wirkungsdauer nicht immer gleich war, so ist die Regelmässigkeit der wachsenden Ausbeuten desto mehr auffallend. Im hiesigen Laboratorium sind seit längerer Zeit Versuche im Gange, bei denen dieselben Quantitäten von Anilin und Silbernitrit in Lösungen von verschiedener Konzentration, unter gleichen sonstigen Bedingungen, gleich lange Zeit aufeinander einwirken. Die Massen des hier entstehenden Diazoamidobenzolsilbers werden direkt abhängen von den Konzentrationen der Lösungen, also auch vom Ionisationszustande, resp. dem Ionisationsgleichgewichte der in der Lösung anwesenden Stoffe.

Nachdem wir vom Standpunkte der elektrolytischen Dissociationstheorie die Vorgänge in neutralen wässrigen Lösungen von freiem Anilin und Nitriten gebührend beleuchtet haben, erübrigt es noch, hinzuweisen auf diejenigen Reaktionen, die sich zwischen Anilinsalzen und Nitriten in neutralen oder sauren wässrigen Lösungen ebenfalls unter Bildung von Diazoamidobenzol, resp. dessen Salzen vollziehen. Es könnte vor allem auffallen, dass die Ausbeuten an diesen letzteren Substanzen aus Anilinsalzen durchgängig bedeutend höher waren, als bei Anwendung des freien Anilins. Wie wäre das zu erklären angesichts der Annahme, dass die Entstehung von Diazoamidobenzol durch NO_2-Ionen bedingt werde, wenn in sämtlichen Fällen dieselben Ionen die Reaktion durchführen? Genaue Antwort auf diese Frage findet sich in unseren Experimenten. Es sind allerdings immer dieselben NO_2-Ionen, welche die Reaktion durchführen, aber es wechselt ihre relative Zahl angesichts der verschiedenen Anzahl der Anilinionen C_6H_5NH, die in wässrigen

Lösungen der Anilinsalze in anderen Mengen als in wässrigen Lösungen des freien Anilins enthalten sind. Je mehr die Ionisation der Anilinsalze derjenigen der angewandten Nitrite entspricht, je mehr sich also beide Substanzen dem Zustande des Ionisationsgleichgewichts nähern, desto besser werden auch die Ausbeuten an Diazoamidobenzol oder dessen Salzen und Umsetzungsprodukten.

Eine ganz ähnliche Aufgabe fällt unserer Ansicht nach auch den Molekeln der freien in Systemen anwesenden Säuren zu.

Zum Schlusse dieser Abhandlung sei hervorgehoben, dass wir uns der Mängel, die unsere Arbeit in mancher Hinsicht aufweist, genau bewusst sind, dass wir auch das gewonnene Material nicht seinem ganzen Umfange nach, sondern nur andeutungsweise diskutieren wollten, um eventuell die Richtigkeit der Auffassungen durch voreilige Schlüsse nicht zu trüben. Es sind noch langwierige und mühsame Versuche notwendig, um die Sache ihrer ganzen Ausdehnung nach zu erschöpfen und gebührend zu würdigen; gerade aber deswegen sahen wir uns veranlasst zur Mitteilung der bisher gewonnenen experimentellen Resultate.

Lemberg, Technische Hochschule, Laboratorium für allgem. Chemie.

Zur kryoskopischen Konstitutionsbestimmung der Säureamide.

Von

Arthur Lachman.

Vor einiger Zeit hat Auwers im Laufe einer längeren Untersuchung über das anormale Verhalten hydroxylhaltiger Körper dargethan, dass eine ganze Anzahl von Säureamiden [1]) sich kryoskopisch in eben diese Reihe gehörig erwiesen. Beweisend für die wirkliche Zugehörigkeit der Amide in die Klasse der Hydroxylverbindungen hielt Auwers seine Zahlen nicht. Immerhin war es stark befremdend, dass dieses physikalische Hilfsmittel auf dasselbe Resultat hinwies, auf welches zur Zeit die rein chemische Forschung steuerte. Nur bei einer einzigen Substanz bemerkte Auwers ein völlig normales Verhalten, beim *m*-Nitro-*p*-Acettoluid [2]); und gerade diesen Körper sah Gattermann als hydroxylfrei [3]) an.

Vor kurzem habe ich nun nachzuweisen versucht [4]), dass man von einer einheitlichen Körpergruppe der Amide zu sprechen nicht berechtigt ist. Das gesamte chemische Verhalten der Amide schien vielmehr zu zeigen, dass sie in zwei Gruppen zerfallen, wovon die erste die Imidosäuren, $R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown NH}$, die zweite die echten Amide, $R.CONH_2$, enthält. Die erste Gruppe umfasste besonders Acet- und Benzamid, die zweite Oxamethan und die Karbamide. Speziell für Benzamid und Oxamethan war es sodann möglich, diese Auffassung durch den Versuch zu erhärten.

Wallach [5]) hat bekanntlich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxamethan das Amidchlorid einwandsfrei dargestellt, was nur durch die Amidformel erklärlich ist. In keinem anderen Falle war es ihm gelungen, auf ähnliche Weise ein solches Amidchlorid zu er-

---

1) Diese Zeitschr. **12**, 711; **15**, 43.

2) Diese Zeitschr. **15**, 46.

3) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1737.

4) Americ. Chem. Journ. **18**, 600.

5) Lieb. Ann. **184**, 8.

halten; trotzdem nahm er aber bei der Einwirkung des Pentachlorids auf andere Amine einen ähnlichen Reaktionsverlauf an, welche Auffassung auch allgemein adoptiert worden ist. Nun zeigte sich, dass Oxamethan gegen Phosphortrichlorid sich völlig indifferent verhält, unter Umständen, wo Benzamid fast augenblicklich und quantitativ in Benzonitril übergeführt wird. Hieraus wurde der Schluss gezogen, dass Benzamid hydroxylhaltig, Oxamethan hydroxylfrei sind[1]).

Es war daher von besonderem Interesse, das kryoskopische Verhalten des Oxamethans, als eines wirklichen Säureamids, zu prüfen. Bei normalem Verlauf wäre damit eine einfache und rasche Konstitutionsbestimmung gegeben; bei anormalem freilich verbliebe es bei der alten Unsicherheit. Die von Auwers angewandten Lösungsmittel, Benzol und Naphtalin, waren wegen der fast absoluten Unlöslichkeit des Oxamethans darin unbrauchbar, ebenso Äthylenbromid und Nitrobenzol. Nachdem ich aber in Säureestern für die Amide allgemein anwendbare Solventien gefunden hatte, erwies sich das Methyloxalat vom Schmelzpunkt 54° als besonders geeignet. Da es hierbei nur darauf ankam, die Konstanz, resp. das Steigen des Molekulargewichts zu konstatieren, habe ich mich mit einer rohen Bestimmung des spezifischen Faktors des Methyloxalats begnügt.

Molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Methyloxalats, unter Benutzung des Naphtalins (Mol.-Gew. = 128).

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Erniedrigung	Konstante
13·90	0·1972	0·60	54·1
„	0·4071	1·21	52·9
			53·0

Molekulargewicht des Oxamethans in Methyloxalat.
Berechnetes Mol.-Gew. = 117.

g-Lösungsm.	g-Substanz	Erniedrigung	Konzentration	Mol.-Gew.
25·51	0·1373	0·25	0·54	114
„	0·3637	0·60	1·43	126
„	0·8110	1·31	3·18	129
„	1·1325	1·66	4·44	142
21·06	0·0727	0·14	0·35	131
„	0·2043	0·35	0·97	147
„	0·4593	0·65	2·18	178
„	0·9341	1·24	4·44	190
„	1·6664	2·20	7·91	191
„	2·6963	3·00	12·80	226

[1]) Vergl. die ausführliche Auseinandersetzung, l. c.

Die beiden Reihen beziehen sich auf verschiedene Proben beider Substanzen. Die zweite wurde als die reinere zur Bestimmung des spezifischen Faktors verwendet.

Das Resultat ist unzweideutig, wenn auch wenig erwünscht. Das Oxamethan, welches, soweit man überhaupt heute urteilen kann, sicher keine Hydroxylgruppe enthält, verhält sich demnach genau so wie die meisten bis jetzt untersuchten Amide, und eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln irgend eines Amids lässt sich somit noch nicht bringen. Dieselbe Schwierigkeit hat ja auch Auwers bei den Oxymethylen- und Polyketonverbindungen beobachtet, welche trotz ihrer chemisch nachweisbaren Hydroxylgruppe sich völlig normal erweisen. Es liegt durchaus noch nicht die Notwendigkeit vor, zu einer Tautomerie der Amide zu greifen, und hoffe ich, bald weitere Beweise für die chemische Verschiedenheit der beiden Amidreihen liefern zu können.

Auwers hat vor nunmehr zwei Jahren eine weitere Untersuchung der Säureamide, sowohl kryo-, wie auch ebullioskopisch, in Aussicht gestellt. Man wird derselben mit Interesse entgegensehen. Vielleicht werden sich die Säureester auch für seine Zwecke eignen.

Ann Arbor, Laboratory of General Chemistry of the Univ. of Michigan, Januar 1897.

Ueber die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Konstitution derselben.

Von

Bohdan Szyszkowski.

Obwohl in den letzten zehn Jahren zahlreiche Untersuchungen über die Affinitätsgrössen organischer Säuren veröffentlicht wurden, durch welche unsere Kenntnis dieser Konstanten sehr erweitert wurde und sogar eine gewisse Vollständigkeit erreicht hat, so besitzen wir dennoch in Bezug auf die Oxysäuren nur spärliche Angaben, die keine allgemeinen Schlussfolgerungen gestatten.

In der günstigen Lage, über eine grössere Sammlung genannter Verbindungen verfügen zu können, unternahm ich auf Veranlassung von Prof. Dr. Reformatsky vorliegende Untersuchungen, die einen Vergleich der Affinitätskonstanten primärer und sekundärer Oxysäuren bezwecken und weitere Beiträge zur Frage nach der Wirkungsweise verschiedener Substituenten liefern sollen.

Die Messungen selbst wurden in der üblichen Weise mit der Wheatstoneschen Brücke nach der von W. Ostwald ausgebildeten Methode[1]) ausgeführt. Die Versuchstemperatur war 25°. Die Berechnung der Konstante geschah in der von Ostwald angegebenen Weise:

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = k,$$

dementsprechend bedeuten in den Tabellen:

$m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$

v das Volumen der Lösung in Litern, bezogen auf ein Grammmolekulargewicht der Säure,

μ_v die molekulare Leitfähigkeit bei dieser Verdünnung,

μ_∞ die molekulare Leitfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung.

$K = 100\,k.$

---

[1]) Diese Zeitschr. 2, 270. 561.

I. β-Oxysäuren.

A. Sekundäre.

Tab. 1. Trimethyläthylenmilchsäure [1], $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C - COOH$ / $\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > C - OH$.

$M = 132$ Schmelzp.: flüssig.

v	μ_v	$100m$	K
33·63	9·413	2·681	0·00219
67·26	13·10	3·732	0·00215
134·52	18·32	5·219	0·00214
269·04	25·10	7·151	0·00206
538·08	34·08	9·709	0·00194
1076·16	46·39	13·21	0·00187

$\mu_\infty = 351$ $K \geqq 0·0022$.

Die stetige Abnahme der Werte von K mit der Verdünnung muss eventuellen Verunreinigungen der Säure zugeschrieben werden, da dieselbe als eine flüssige β-Oxysäure schwerlich in ganz reinem Zustande zu erhalten ist. Sonst muss man den wahrscheinlichen Wert der Konstante etwa höher als 0·00219 bemessen. Im Vergleich zur Äthylenmilchsäure, deren K' Ostwald zu 0·00311 [2]) bestimmt hatte, sieht man, dass der Ersatz von drei Wasserstoffatomen durch Methylgruppen eine Abnahme der Konstante im Verhältnis von $K:K' =$ ca. 0·7 veranlasst hatte.

Tab. 2. Dimethyläthyläthylenmilchsäure [3], $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C - COOH$ / $\begin{matrix} CH_3.CH_2 \\ H \end{matrix} > C - OH$.

$M = 146$. Schmelzp. $= 103°$.

v	μ_v	$100m$	K
30·23	7·371	2·106	0·00150
60·46	10·33	2·952	0·00148
120·92	14·75	4·214	0·00151
241·84	20·75	5·927	0·00154
493·68	28·82	8·233	0·00150
987·36	40·00	11·43	0·00150

$\mu_\infty = 350$ $K = 0·00150$.

Im Vergleich zur Äthylenmilchsäure ist die Konstante im Verhältnis von $K:K' = 0·5$ gefallen, also hat der Eintritt von Äthyl für eine Methylgruppe eine weitere Depression der Konstante hervorgerufen.

---

[1]) Ephrussi, Journ. der russ. chem. Ges. 28, 600.
[2]) Diese Zeitschr. 3, 191.
[3]) Szyszkowski, nicht veröffentlichte Untersuchungen.

Tab. 3. Dimethylisopropyläthylenmilchsäure[1], $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{H}>\genfrac{}{}{0pt}{}{C-COOH}{C-OH}$, wobei $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>C-COOH$.

$M = 160$ Schmelzp. 92°.

v	μ_v	$100m$	K
34·81	9·491	2·711	0·00217
69·62	13·41	3·832	0·00219
278·68	26·36	7·331	0·00220
559·36	36·87	10·53	0·00221
1119·72	51·19	14·62	0·00223

$\mu_\infty = 350$ $K = 0·00220$.

Zeigt im Verhältnis zur Milchsäure fast dieselbe Depression ($K:K' = 0·7$) wie die Säure Tab. 1.

Tab. 4. Dimethylisobutyläthylenmilchsäure[2], $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>C-COOH$, $C_3H_7\,CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{}{H}>C-OH$.

$M = 174$ Schmelzp. 81°.

v	μ_v	$100m$	K
35·64	7·888	2·260	0·00146
71·28	11·26	3·227	0·00151
142·56	15·73	4·508	0·00149
285·12	21·75	6·231	0·00146
570·24	30·21	8·656	0·00144

$\mu_\infty = 349$ $K = 0·00147$.

Im Verhältnis zur Milchsäure beträgt die Depression $K:K_1 =$ ca. 0·5, ist also dieselbe wie in Tab. 2, woraus folgt, dass ein weiterer Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch Methylgruppen keinen merklichen Einfluss auf die Konstante ausgeübt hat.

Tab. 5. Dimethylhexyläthylenmilchsäure[3], $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>C-COOH$, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_{13}}{H}>C-OH$.

$M = 202$ Schmelzp.: flüssig

v	μ_v	$100m$	K
124·4	16·73	4·695	0·0019
248·8	22·76	6·418	0·0018
497·6	29·96	8·560	0·0016
995·2	41·21	11·77	0·0016
1990·4	54·22	15·49	0·0014

$\mu_\infty = 350$ $K = 0·0019$.

Das Verhältnis der K zu derjenigen der Milchsäure: $K:K' = 0·6$. Die Abnahme der Konstante mit der Verdünnung muss denselben Umständen wie in Tab. 1 zugeschrieben werden.

---

[1]) Reformatsky, Berl. Ber. **28**, 2842.

[2]) Kukulesko, Journ. der russ. chem. Ges. **27**, 600.

[3]) Barylowitsch, l. c. **28**, 293.

v	μ_v	$100m$	K

Tab. 6. Dimethylphenyläthylenmilchsäure[1], $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C-COOH$ / $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} > C-OH$.

$M = 194$ Schmelzp. $= 134°$.

v	μ_v	$100m$	K
33·075	13·13	3·771	0·00447
66·15	18·67	5·366	0·00459
529·2	50·43	14·43	0·00460
1058·4	67·91	19·51	0·00446

$\mu_\infty = 348$ $K = 0{\cdot}00453$.

Das Verhältnis zur Milchsäure $K:K' = 1{\cdot}45$. Die Phenylgruppe hat also trotz der Depressionswirkung der noch vorhandenen zwei Methylgruppen die Konstante stark erhöht.

Tab. 7. Äthylphenylmilchsäure[2], $\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix} > C-COOH$ / $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} > C-OH$.

$M = 194$ Schmelzp.: 111·5—112·5°.

v	μ_v	$100m$	K
29·7	10·32	2·964	0·00306
59·4	14·81	4·222	0·00313
118·8	20·71	5·951	0·00316
237·6	28·45	8·180	0·00306
475·2	39.48	11·35	0·00306
950·4	59·04	15·53	0·00301

$\mu_\infty = 348$ $K = 0{\cdot}00308$.

Das Verhältnis der Konstanten $K:K' = 1$. Aus dem Vergleich mit der Tab. 6 ersieht man, dass ceteris paribus eine einzige Äthylgruppe eine stärkere Depressionswirkung auf die Affinitätskonstante ausübt, als zwei Methylradikale.

Tab. 8. Methylphenyläthylenmilchsäure[3], $\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > C-COOH$ / $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} > C-OH$.

$M = 180$ Schmelzp.: 95°.

v	μ_v	$100m$	K
39·93	12·70	3·64	0·00344
79·86	18·05	5·17	0·00353
159·72	25·11	7·19	0·00348
319·44	34·66	9·93	0·00344
638·88	47·17	13·53	0·00332
1277·76	64·05	18·35	0·00331

$\mu_\infty = 349$ $K = 0{\cdot}00347$.

Das Verhältnis zur Milchsäure ist $K:K' = 1{\cdot}12$, und hieraus folgt, dass eine einzige Methylgruppe eine stärkere Depression, als zwei derartige Gruppen, dagegen eine schwächere als ein Äthylradikal hervorgerufen hat (vergl. Tab. 6 und 7).

[1]) Dain, l. c. 28, 159. [2]) Andrès, l. c. 27, 599.
[3]) Dain, nicht veröffentlichte Untersuchungen.

Tab. 9. Isopropylphenyläthylmilchsäure[1], $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{H}{>}C{-}COOH$; $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{H}{>}C{-}OH$.

$M = 208$ Schmelzp.: 107°.

v	μ_v	$100m$	K
36·74	15·46	4·428	0·00558
73·48	21·88	6·270	0·00570
146·96	30·64	8·779	0·00575
293·92	42·48	12·17	0·00573
587·84	58·04	16·62	0·00562
1175·68	79·30	22·72	0·00568

$\mu_\infty = 349$ $K = 0·00570$.

Das Verhältnis der Konstanten beträgt $K:K' = 1·8$, und somit sieht man, dass der Ersatz zweier Wasserstoffatome einer in der α-Stellung gegen das Karboxyl sich befindenden Methylgruppe durch zwei Methylradikale eine bedeutende Erhöhung der Affinitätskonstante bewirkt hatte. Dagegen lehren uns die Tabellen 2, 4 und 1, 3, dass eine entsprechende Substitution der Wasserstoffatome einer Methylgruppe, welche die α-Stellung gegenüber einem Hydroxyl einnimmt, eine unbedeutende Depression der Konstante nach sich zieht.

B. Tertiäre Oxysäuren.

Tab. 10. Diäthyläthylenmilchsäure[2], $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}{>}C{-}COOH$; $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5}{>}C{-}OH$.

$M = 146$ Schmelzp. 38—39°.

v	μ_v	$100m$	K
35·12	11·09	3·168	0·00295
70·24	15·88	4·537	0·00306
140·48	22·10	6·314	0·00302
280·96	30·61	8·746	0·00298
561·92	43·24	12·35	0·00309
1123·84	59·70	17·05	0·00311

$\mu_\infty = 350$ $K = 0·00303$.

Das Verhältnis der Konstanten beträgt $K:K' = 1$, woraus zu ersehen ist, dass der starke deprimierende Einfluss der Äthylgruppen, den sie in der α-Stellung (gegen das Karboxyl) auf die Affinitätskonstante der Säure auszuüben pflegen, vollständig verschwindet, sobald sie die β-Stellung einnehmen.

---

[1]) Dain, nicht veröffentlichte Untersuchungen.

[2]) Reformatsky, l. c. 27, 54.

v	μ_v	$100m$	K

Tab. 11. Trimethyläthylenmilchsäure[1], $\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}>C-COOH$ / $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>C-OH$.

$M = 132$ Schmelzp.: flüssig.

v	μ_v	$100m$	K
19·75	9·255	2·636	0·00361
39·5	12·97	3·693	0·00359
79	18·10	5·157	0·00355
158	24·98	7·115	0·00344
316	34·47	9·820	0·00338
632	47·00	13·39	0·00327

$\mu_\infty = 351$ $K > 0·0036$.

Die Abnahme der Konstante mit der Verdünnung muss denselben Umständen wie bei Tab. 1 zugeschrieben werden. Das Verhältnis zur Äthylenmilchsäure $K:K' = 1·2$. Also hat der Eintritt dreier Methylgruppen in die Molekel der Milchsäure ihre Konstante sogar erhöht. Dies unerwartete, den früheren Resultaten einigermassen widersprechende Ergebnis könnte man mit Rücksicht auf den Umstand, dass in den früheren Beispielen ein Wasserstoffatom in der β-, diesmal aber in der α-Stellung zum Karboxyl unsubstituiert geblieben ist, vielleicht folgendermassen erklären: entweder übt in den Oxysäuren ein Wasserstoffatom in der α-Stellung eine schwächere Depressionswirkung, als in der β-Stellung, oder es bewirken auch die beiden Methylradikale in der β-Stellung eine Erhöhung der Konstante, wogegen sie dieselbe in der α-Stellung erniedrigen.

Tab. 12. Tetramethyläthylenmilchsäure[2], $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>C-COOH$ / $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>C-OH$.

$M = 146$ Schmelzp.: 152—153°.

v	μ_v	$100m$	K
32·58	12·95	3·699	0·00436
65·16	18·10	5·172	0·00434
130·32	25·35	7·244	0·00434
1042·59	67·02	19·15	0·00434

$\mu_\infty = 350$ $K = 0·00435$.

Das Verhältnis der Konstanten beträgt $K:K' = 1·4$. Durch Ersatz aller Wasserstoffatome durch Methylgruppen wird also die Konstante der Milchsäure erhöht, somit ist die mittlere Depressionswirkung der Methylradikale kleiner, als diejenige der Wasserstoffatome.

---

[1]) Hilarow, l. c. 28, 501.

[2]) Reformatsky und Pleskonosoff, Berl. Ber. 28, 2838.

II. α-Oxysäuren.

Tab. 13. Diisopropylglykolsäure[1]), $\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} > C < \begin{matrix} COOH \\ OH \end{matrix}$.

$M = 160$ Schmelzp. 111°.

v	μ_v	$100m$	K
32·5	22·04	6·298	0·0130
65	30·75	8·787	0·0130
130	42·49	12·14	0·0129
260	57·79	16·51	0·0126
520	77·91	22·26	0·0123
1040	106·2	30·35	0·0126

$\mu_\infty = 350$ $K = 0{\cdot}0127$.

Das Verhältnis ihrer Konstante zu derjenigen der Glykolsäure ($K' = 0{\cdot}0152$) beträgt $K:K' = 0{\cdot}8$.

III. Zweibasische Oxysäuren.

Tab. 14. $\alpha\alpha$-Dimethyl-β-Oxyglutarsäure[2]),

$$COOH-CH(CH_3)-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH(CH_3)-COOH$$

$M = 176$ Schmelzp.: 136—137°.

v	μ_v	$100m$	K
74·64	29·94	8·553	0·0107
149·28	41·68	11·90	0·0107
298·56	57·54	16·44	0·0109
597·12	78·48	22·42	0·0109
1194·24	101·9	29·97	0·0107

$\mu_\infty = 350$ $K = 0{\cdot}0108$.

Aus den Tabellen 13 und 14 sieht man, dass die Dissociationskonstanten zweibasischer β-Oxysäuren sich nur wenig von denjenigen der einbasischen α-Oxysäuren mit ziemlich gleichem Kohlenstoffgehalt unterscheiden.

Tab. 15. $\alpha\alpha$-Dimethyl-β-Oxyacetylglutarsäure[3]),

$$COOH-CH(CH_3)-\underset{\displaystyle O.CO.CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH(CH_3)-COOH$$

$M = 234$.

v	μ_v	$100m$	K
33·4	27·18	7·810	0·0198
66·8	38·16	10·96	0·0202
133·6	52·68	15·11	0·0201
267·2	71·20	20·46	0·0195
534·4	96·44	28·00	0·0203
1068·8	126·6	36·39	0·0194

$\mu_\infty = 348$ $K = 0{\cdot}0200$.

¹) Markownikoff, Ztschr. f. Chem. (2) 18 70, 516; (2) 71, 268; Barylowitsch, B. Ber. 28, 2463, ²) Reformatsky, B. Ber. 28, 3262. ³) Ebenda.

v	μ_v	$100m$	K

Der Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Acetylradikal hat die Konstante der Säure stark erhöht.

IV. Zweibasische Säuren.

Tab. 16. $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure[1]), $COOH-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-COOH$.

$M = 160$ Schmelzpunkt: 140—141°.

v	μ_v	$100m$	K
207·6	36·33	10·35	0·0058
415·2	50·05	14·25	0·0057
830·4	68·99	19·65	0·0058
1660·8	94·44	26·90	0·0059

$\mu_\infty = 351$ $K = 0{\cdot}0058$.

Aus dem Vergleich mit Tab. 14 ergiebt sich, dass der Eintritt einer Hydroxylgruppe in die α-Stellung eine Erhöhung der Dissociationskonstante zweibasischer Säuren bewirkt. Nach Auwers beträgt die Konstante 0·00593[2]).

Tab. 17. $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure[3]).

Schmelzpunkt 127—128°.

v	μ_v	$100m$	K
293	10·90	11·62	0·00522
586	55·86	15·99	0·00517
1172	76·61	21·82	0·00520

$\mu_\infty = 351$ $K = 0{\cdot}00520$.

Nach Walden beträgt die Konstante der Isomeren mit Schmelzpunkt 122—127°—0·0055[4]), nach Bethmann — 0·0053[5]), nach Bader[6]) — 0·0051.

V. Ungesättigte Säuren.

Tab. 18. Trimethylakrylsäure[7]), $(CH_3)_2C=C(COOH)CH_3$.

$M = 114$ Schmelzpunkt: 69·6—70·5°.

v	μ_v	$100m$	K
116·5	22·93	6·495	0·0039
233	31·73	9·066	0·0039
466	43·16	12·22	0·0037
932	60·22	17·05	0·0038
1864	81·88	23·19	0·0039

$\mu_\infty = 353$ $K = 0{\cdot}0039$.

---

[1]) Reformatsky, Berl. Ber. **28**, 3262.
[2]) Lieb. Ann. **285**, 324. [3]) Reformatsky, Berl. Ber. **28**, 3262.
[4]) Diese Zeitschr. **8**, 487. [5]) l. c. **5**, 416. [6]) l. c. **6**, 316.
[7]) Hilarow, Journ. der russ. chem. Ges. **28**, 501.

Tab. 19. Dimethylglutakonsäure[1], $COOH-(CH_3)C=CH-C(CH_3)-COOH$.

$M = 158$ Schmelzpunkt: 146—147°.

v	μ_v	$100m$	K
32·5	22·20	6·288	0·0129
65	30·92	8·759	0·0129
130	42·64	12·08	0·0128
260	57·61	16·30	0·0122
520	71·16	21·85	0·0117
1040	102·5	29·04	0·0114

$\mu_\infty = 353$ $K = 0{\cdot}0129$.

Ihrer Konstitution und ihrem Kohlenstoffgehalte nach entspricht diese Säure der $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure (Tab. 16, 17), im Vergleich mit welcher sie eine starke Erhöhung der Konstante ($K:K' = 2$) zeigt, die aller Wahrscheinlichkeit nach der doppelten Bindung zuzuschreiben ist.

Die ersten Bestimmungen der Affinitätskonstanten organischer Säuren durch Messung ihrer Leitfähigkeit, die das Verhältnis zwischen der Struktur der Säuren und dem numerischen Ausdruck ihrer Affinitätskonstante gezeigt haben, wurden durch W. Ostwald ausgeführt[2]). Ihm verdanken wir die Feststellung allgemeiner Gesetzmässigkeiten in dieser Gruppe. Die weiteren Arbeiten von Bethmann[3]), Hantzsch[4]), Bader[5]), Walden[6]) u. a. wurden unternommen, um die wichtigsten Repräsentanten der organischen Säuren und ihrer Derivate zu untersuchen.

Als Ausgangspunkt bei der Bearbeitung des durch die Experimente beschafften Materials dient gewöhnlich der Ostwaldsche Satz, dass die Affinitätskonstante organischer Säuren erhöht wird durch den Eintritt elektronegativer Gruppen und fällt, wenn die eintretenden Gruppen elektropositiv sind. Der erniedrigende und erhöhende Einfluss der Gruppen hängt von ihren Entfernungen von dem Karboxyle der Säure ab. Praktisch ist dieser Satz nur dann anwendbar, wenn der elektrische Charakter der Gruppen scharf ausgeprägt ist, wie z. B. bei Halogenen, bei Radikalen der Säuren und Basen u. a., wenn derselbe dagegen nur schwach ausgedrückt ist, wie bei den Radikalen der Grenzkohlenwasserstoffe, so scheinen im ersten Augenblick die Veränderungen der Affinitätskonstante regellos zu sein. Ein und dasselbe Radikal kann im einen Falle die Konstante erhöhen, im andern erniedrigen. Diese Erscheinung

[1]) Reformatsky, Nicht veröffentlichte Untersuchungen.

[2]) Diese Zeitschr. **3**, 170. 241. 369.

[3]) l. c. **5**, 385. [4]) l. c. **10**, 1. [5]) l. c. **6**, 289. [6]) **8**, 433; **10**, 563. 638.

Tabelle 20.

Gesättigte Säure	Ihre Formel	k'	$\frac{k''}{k'}$	k''	Säure mit zweifacher Bindung
Propionsäure[1]	C_2H_5COOH	0·0013	**4·3**	0·0056	**Akrylsäure**[12]
Buttersäure[2]	$C_3H_7.COOH$	0·0015	**1·9**	0·0028	**Krotonsäure**[13]; **Isokrotonsäure**[14]
Äthylmethylessigsäure[3]	$C_2H_5.CH(CH_3).COOH$	0·0017	**1·8**	0·0030	**Tiglinsäure**[15]; **Angelikasäure**[16]
Kapronsäure[4]	$C_5H_{11}.COOH$	0·0015	**2·6**	0·0039	**Trimethylakryls.**[17]
Hydratropasäure[5]	$CH_3.CH\langle^{C_6H_5}_{COOH}$	0·0043	**3·3**	0·014	**Atropasäure**[18]
Hydroparakumarsäure[6]	$C_6H_4(OH)C_2H_4.COOH$	0·0017	**1·3**	0·0022	**Parakumarsäure**[19]
Hydrozimmtsäure[7]	$C_6H_5.C_2H_4.COOH$	0·0023	**4·3**	0·010	**Zimmtsäure**[20]; **Isozimmtsäure**[21]
Bernsteinsäure[8]	CH_2-COOH / CH_2-COOH	0·0067	**94**	0·63	**Maleïnsäure**[22]; **Fumarsäure**[23]
Methylbernsteinsäure[9]	$CH_3.CH.COOH$ / $CH_2.COOH$	0·0086	**27**	0·22	**Citrakonsäure**[24]; **Mesakonsäure**[25]
			1·4	0·012	**Itakonsäure**[26]
[10]) Schmelzp. 140°; $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure [11]) Schmp. 127°	$CO_2H.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$	0·0058; 0·0052	**2·4**	0·013	**Dimethylglutakonsäure**[27]

[1]) Diese Zeitschr. Ostwald, **3**, 175. [2]) l. c. [3]) Walden, l. c. **10**, 646. [8]) l. c. **3**, 272. [9]) Bethmann, l. c. **5**, 405. [10]) Szyszkowski, l. c. 180. [15]) l. c. [16]) l. c. **3**, 243. [17]) Szyszkowski, l. c. 180. [18]) Ostwald, [22]) Ostwald, l. c. **3**, 380. [23]) l. c. [24]) l. c. **3**, 382. [25]) l. c. [26]) l. c. **3**, 383.

Tabelle 20.

Ihre Formel	k	Säure mit dreifacher Bindung	Ihre Formel	k'''	$\frac{k'''}{k'}$
C_2H_3COOH	0·0056				
$H-C-COOH$ $\Vert$ $H-C-CH_3$	0·0020	Tetrolsäure[28]	$C_3H_3.COOH$	0·25	170
$CH_3-C-COOH$ $\Vert$ $H-C-H$	0·0036				
$CH_3-C-COOH$ $\Vert$ $H-C-CH_3$	0·0010				
$CH_3-C-COOH$ $\Vert$ CH_3-C-CH_3	0·0050				
$CH_3-C-COOH$ $\Vert$ CH_3-C-H	0·0039				
$CH_2=C\langle^{C_6H_5}_{COOH}$	0·014				
$C_6H_4(OH)CH=CH.COOH$	0·0022				
$H-C-C_6H_5$ $\Vert$ $COOH-C-H$	0·0036				
C_6H_5-C-H $\Vert$ $COOH-C-H$	0·016	Phenylpropiolsäure[29]	$C_6H_5.C_2\,COOH$	0·59	260
$H-C-COOH$ $\Vert$ $H-C-COOH$	1·17	Acetylendikarbonsäure[30]	$C_2(COOH)_2$	der H_2SO_4 nahe	sehr gross
$H-C-COOH$ $\Vert$ $COOH-C-H$	0·093				
$CH_3-C-COOH$ $\Vert$ $H-C-COOH$	0·34				
$COOH-C-CH_3$ $\Vert$ $H-C-COOH$	0·079				
$CH_2=C-COOH$ $\vert$ $CH_2.COOH$	0·012				
$CH_3 \quad CH_3$ $\vert \quad\quad \vert$ $CO_2H.C=CH.CH.CO_2H$	0·013				

[4]) Ostwald, l. c. **3**, 176. [5]) l. c. **3**, 271. [6]) l. c. **3**, 273. [7]) l. c. **3**, 271.
[11]) l. c. [12]) Ostwald, l. c. **3**, 273. [13]) l. c. **3**, 241. [14]) l. c. **3**, 242.
l. c. **3**, 276. [19]) l. c. **3**, 277. [20]) l. c. **3**, 276. [21]) Bader, l. c. **6**, 315.
[27]) Szyszkowski, l. c. 181. [28]) Ostwald, l. c. **3**, 246. [29]) l. c. **3**, 279. [30]) l. c. **3**, 381.

kann man dadurch erklären, dass die Affinitätskonstante der Säure nicht nur von dem elektrochemischen Charakter der sie bildenden Radikale und von deren gegenseitiger Stellung, sondern auch von andern, bisher unbekannten Ursachen abhängt. Diese letzteren sind es alsdann, welche den elektrochemischen Einfluss der in die Säure eintretenden Gruppen verdecken, wenn er nur schwach ausgeprägt ist.

Über den Charakter der mehrfachen Bindung.

Analog den Elementen, die die Affinitätskonstante der Säuren erhöhen und deren elektronegativer Charakter festgestellt ist, kann man die Radikale der ungesättigten Kohlenwasserstoffe als elektronegativ betrachten.

Die beigefügte Tabelle veranschaulicht die Erhöhung der Säurenaffinitätskonstante mit der Zunahme der mehrfachen Bindungen. Auf Grund der angeführten Verhältnisse und mit Rücksicht darauf, dass der elektronegative Charakter der Verbindung direkt von der gegenseitigen Entfernung der sie bildenden elektronegativen Gruppen oder Elemente abhängt, kann man sich eine Vorstellung von dem Charakter der mehrfachen Bindung machen, die den Struktur- und stereochemischen Anschauungen nicht widerspricht und einige wichtige Erscheinungen erklärt, welche aus sonstigen Annahmen nicht gut gedeutet werden können.

Wir können hierzu folgende Voraussetzungen machen:

1. Der Kohlenstoff ist elektronegativ.
2. Je näher aneinander die elektronegativen Gruppen oder Elemente in der Säure stehen, desto grösser ist ceteris paribus der Wert ihrer Affinitätskonstante.
3. Mit der Anzahl der mehrfachen Bindungen wächst die Affinitätskonstante der Säuren.

Daher müssen beim Auftreten einer mehrfachen Bindung die Kohlenstoffatome, zwischen denen eine solche entsteht, sich gegenseitig nähern. Am weitesten entfernt voneinander sind einwertig gebundene Kohlenstoffatome, einander am nächsten dagegen sind diejenigen mit dreifacher Bindung. Daraus geht hervor, dass die doppelte Bindung schwächer sein muss als die einfache. Es sind nämlich die zweifach gebundenen Kohlenstoffatome, die mit gleichnamigen Elektrizitätsmengen beladen sind, einander näher, als wenn sie einwertig gebunden wären. Nun ist nach dem Coulombschen Gesetz die Abstossungskraft zweier gleichnamigen elektrischen Massen umgekehrt proportional dem Quadrate

ihrer Entfernungen, daher werden die Kohlenstoffatome im ersten Falle sich stärker abstossen als im zweiten, und wenn günstige Bedingungen vorhanden sind, wie z. B. die Wirkung eines Oxydationsmittels, so werden sie viel schneller auseinanderfallen, als im Falle der einfachen Bindung. Dieselbe Beweisführung ist für die Verbindungen mit dreifacher Bindung gültig. Wenn wir die Affinitätskonstanten der Butter-, Kroton- und Tetrolsäure, deren Verhältnis 1:2:160 ist, vergleichen, so sehen wir, dass der Übergang der einfachen Bindung in die zweifache einen verhältnismässig geringen Einfluss auf die Konstante übt, dagegen erhöht der Übergang zur Tetrolsäure dieselbe im Verhältnis von 1:160. Dieselben Erscheinungen, nur im stärkeren Masse, finden wir auch beim Übergang der Hydrozimmtsäure in Phenylpropiolsäure ($k''':k' = 260$) und beim Übergang der Bernsteinsäure in Acetylendikarbonsäure ($k''':k'$ sehr gross). Da diese Erhöhung von der gegenseitigen Annäherung der Kohlenstoffatome abhängt, so muss dieselbe sehr gross sein, und die so erhaltenen Verbindungen müssen sich scharf von Körpern mit einfacher und zweifacher Bindung unterscheiden. In der That zeichnen sich viele Verbindungen mit dreifacher Bindung durch ihre ausserordentliche Explosivität aus. Die Abstossungskraft der Kohlenstoffatome ist in ihnen so gross, dass die kleinste Ursache genügt, um die latenten Kräfte zu lösen.

Die auf Grund stereochemischer Anschauungen über die doppelte Bindung so gut erläuterte Isomerie der ungesättigten Verbindungen kann auch mit Hilfe der angeführten Betrachtungen erklärt werden. Die sich nähernden Kohlenstoffatome müssen ja auch die mit ihnen verbundenen Radikale einander näher bringen, die letzteren treten so immer mehr und mehr in den Kreis ihrer gegenseitigen Wirkung hinein; sie verlieren so einen grossen Teil ihrer Beweglichkeit, weil die gegenseitige Anziehungskraft der Massen dem Quadrat ihrer Entfernung umgekehrt proportional ist. Unter diesen Bedingungen verbinden die Radikale ihre bisher getrennte Existenz ähnlich wie die Doppelsterne, und einmal in ihre gegenseitige Wirkungssphäre hineingezogen, bleiben sie aneinander gekettet; ihre Bindung ist zu stark, um unter gewöhnlichen Bedingungen gespalten zu werden. Es beschränkt ja auch Bischoff bereits in denjenigen gesättigten Verbindungen, in denen viele Radikale angehäuft sind, die Beweglichkeit der letzteren.

Der elektrische Charakter organischer Radikale.

Obwohl der Einfluss, welchen die Gruppen mit scharf ausgeprägtem Charakter bei ihrem Eintritt in die Molekeln der organischen Säuren

auf die Affinitätskonstanten derselben ausüben, sehr ausführlich untersucht wurde, wobei sich bestimmte Regelmässigkeiten offenbarten, so sind wir noch in Bezug auf den entsprechenden Einfluss der Radikale von Grenzkohlenwasserstoffen vollständig im unklaren. Die einen Beobachtungen widersprechen den anderen. So fällt z. B. beim Übergang von der Essig- zur Propionsäure die Affinitätskonstante, dagegen steigt sie allmählich beim Übergang von der Propionsäure zu höheren Homologen. Nach W. Ostwald[1]) soll mit der Zunahme der Komplexität der organischen Radikale die Konstante der Säuren abnehmen, dagegen soll nach Walden[2]) und Bethmann[3]) mit der Zunahme des Molekulargewichts der Säure auch ihre Konstante steigen. Obgleich die genannten Verfasser der Ostwaldschen Ansicht zustimmen, dass das Methyl einen viel ausgeprägteren elektropositiven Charakter als der Wasserstoff besitzt, so sind sie dennoch genötigt, die zahlreichen widersprechenden Thatsachen, die besonders bei den zweibasischen Säuren auftreten, auf eigentümliche konstitutive Einflüsse zurückzuführen. Nun giebt es aber ausser den zweibasischen Säuren — deren eigentümliches Verhalten Bischoff mit seiner Hypothese der dynamischen Isomerie aufzuklären versuchte — noch zahlreiche andere Säuren, bei denen der Ersatz des Wasserstoffs durch eine Methylgruppe eine Vergrösserung ihrer Affinitätskonstante bewirkt.

Meiner Meinung nach ist es fast unmöglich, darüber zu entscheiden, ob man dem Wasserstoff oder dem Methyl einen positiveren Charakter zu erteilen hat. Die Verhältnisse sind im allgemeinen zu verwickelt, die Nebeneinflüsse spielen eine zu grosse Rolle, als dass die charakteristischen Eigenschaften der Radikale deutlich hervortreten könnten. Ich beschränke mich also, darauf hinzuweisen, dass bei den Homologen mit höheren Molekulargewichten, bei denen die Nebeneinflüsse keine so hervorragende Rolle spielen können, bei denen z. B. der Ersatz des Wasserstoffs durch eine Methylgruppe keine bedeutende Erhöhung des Molekulargewichts nach sich zieht, gerade die Mehrzahl der Thatsachen für den elektropositiveren Charakter des Wasserstoffs im Vergleich zum Methyl zu sprechen scheint.

Da weiterhin der Kohlenstoff elektronegativ ist und Methan ein neutraler Körper, so giebt es vom theoretischen Standpunkte viel mehr Anhaltspunkte dafür, dass die Methylgruppe elektronegativer ist als der Wasserstoff.

---

[1]) Diese Zeitschr. 3, 195 (Tab. 39).
[2]) l. c. 8, 469.
[3]) l. c. 5, 409—410.

In der Reihe der in dieser Arbeit untersuchten β-Oxysäuren [1]) lässt sich folgende Thatsache bemerken: die Affinitätskonstanten der tertiären Oxysäuren sind, ceteris paribus, grösser als die der sekundären. Wegen der starken Elektronegativität des Phenyls können die phenylhaltigen Verbindungen nicht mit denjenigen ohne Phenyl verglichen werden. Weil bei den tertiären Säuren kein Repräsentant mit aromatischem Ringe untersucht wurde, sind wir also nicht berechtigt, aromatische sekundäre Oxysäuren [2]) mit tertiären zu vergleichen.

Die Affinitätskonstanten der in dieser Arbeit untersuchten β-Oxysäuren sind in folgenden Zahlen ausgedrückt:

1. Für sekundäre [3])

$$K\,10^5 = 147,\ 150,\ 190,\ 220,\ 220$$

$$\underline{K\,10^5 = 180.}$$

2. Für tertiäre [4])

$$K\,10^5 = 303,\ 360,\ 435$$

$$\underline{K\,10^5 = 360.}$$

Für die Verbindungen von annähernd gleicher empirischer Zusammensetzung ist also das mittlere K im zweiten Falle zweimal so gross als im ersten.

Die sekundären Oxysäuren sind durch folgende Struktur der mit dem alkoholischen Hydroxyl verbundenen Gruppe charakterisiert: $-CHR(OH)$, die tertiären: $-CR_2(OH)$, woraus direkt folgt, dass in β-Oxysäuren in der α-Stellung zum Hydroxyl die monovalenten Radikale der gesättigten Kohlenwasserstoffe stärker elektronegativ sind als Wasserstoff. Wir werden jetzt den Einfluss der Struktur der Radikale auf die Affinitätskonstante betrachten. Aus Tabelle 1—5 ergiebt sich: In der α-Stellung (zu OH) ist CH_3 elektronegativer als $-CHR_2$ und das letztere ist elektronegativer als $-CH_2R$. Weiter aus Tabelle 6—8: In α-Stellung zum Karboxyl ist die Methylgruppe elektronegativer als Wasserstoff. Dies ist auch durch Ostwalds Beobachtungen über Alkylglykolsäuren bestätigt [5]). Der Austausch des Wasserstoffs des alkoholischen Hydroxyls gegen das Radikal vergrössert die Affinitätskonstante der Glykolsäure, und zwar vergrössert die Methylgruppe stärker als die Äthylgruppe $CH_2.CH_3$. Die schwächere Wirkung der letzteren kann man der Gegenwart der Gruppe CH_2 zuschreiben.

---

[1]) Tabelle 1—12.

[2]) l. c. Tab. 6—9. [3]) l. c. Tab. 1—5. [4]) l. c. 10—12.

[5]) Diese Zeitschr. 3, 183—184.

Im allgemeinen ist die Methylgruppe elektronegativer als alle andern Radikale, und Radikale mit der Isostruktur sind elektronegativer, als diejenigen mit der normalen.

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. S. Reformatsky, meinen wärmsten Dank auszusprechen für das überaus freundliche Interesse, das er mir während der Durchführung dieser Arbeit immer zu teil werden liess, sowie Herrn Prof. G. De-Metz für seine schätzbaren Ratschläge.

Kiew, Chem. Laboratorium, organ. Abtlg.

Ueber die osmotischen Eigenschaften der Zelle in ihrer Bedeutung für die Toxikologie und Pharmakologie[1])

(mit besonderer Berücksichtigung der Ammoniake und Alkaloïde).

Von

Ernst Overton.

Wenn man einen Rückblick auf die Entwicklung der Toxikologie und Pharmakologie während der letzten 50—60 Jahre wirft, so werden zwei Forschungsergebnisse einer allgemeineren Natur ganz besonders in die Augen springen. Das erste dieser Resultate lautet dahin, dass die *resorptiven* oder *entfernten* Wirkungen der salzartigen Verbindungen sich rein additiv aus zwei Komponenten zusammensetzen, nämlich aus den spezifischen Wirkungen der besonderen Basis und der besonderen Säure, durch deren Wechselwirkung das Salz entstanden ist, wobei es sich allerdings häufig ereignet, dass die Wirkung des einen Komponenten so sehr überwiegt, dass die Wirkung des andern Bestandteils daneben praktisch nicht in Betracht kommt. Letzteres muss indessen trotz der Häufigkeit seines Vorkommens doch nur als spezieller Fall der allgemeinen Regel angesehen werden.

Das andere allgemeine Ergebnis dieser Forschungen drückt sich in der Lehre der sog. *Wahlwirkung* der Gifte und Arzneimittel aus. Diese Lehre sagt uns, dass ein jedes Gift oder Arzneimittel in den Körper eingeführt, wenigstens in mässigen Gaben nur auf eine einzige oder nur auf einige wenige Gattungen von Zellen einen merklichen Einfluss ausübt, oder gar nur auf einen bestimmten Bezirk der betreffenden Zellen wirkt, während die übrigen Zellgattungen des Körpers im wesentlichen intakt bleiben oder nur indirekt in Mitleidenschaft gezogen werden.

Einige wenige Beispiele werden genügen, um diese beiden Gesetze zu illustrieren.

Man wird allgemein zugeben, dass die resorptiven Wirkungen des Chinins völlig übereinstimmen, gleichgültig, ob dasselbe in der Form des

---

[1]) Zuerst erschienen in der Festschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich. August 1896.

Sulfats, des Chlorids, des Nitrats oder des Valerianats eingegeben wird. Wenn man das salicylsaure Chinin anwendet, so addieren sich einfach die Wirkungen der Salicylsäure zu denjenigen des Chinins. Ganz ähnlich verhält es sich bei den Salzen der übrigen Alkaloïde und bei den Metallsalzen. Ebenso wirken die Cyanide oder die Oxalate völlig gleich, nachdem sie resorbiert worden sind, gleichviel ob sie als Kalium, Natrium oder Ammoniumsalze in den Organismus gebracht worden sind.

Wenn in den verschiedenen Pharmakopöen dennoch häufig mehrere Salze der wirksamen organischen Base oder eines Metalles aufgenommen worden sind, so ist das hauptsächlich deswegen geschehen, weil die verschiedenen Salze mit gemeinschaftlicher Base, oder gemeinschaftlicher Säure, auch dann, wenn nur der eine Komponent für die resorptiven Wirkungen in Betracht kommt, in ihren lokalen Wirkungen häufig ungleich sind. Aus diesem Grunde kann sich, je nach der zu wählenden Art der Einverleibung des Medikaments, bisweilen das eine, bisweilen das andere Salz besser eignen. Will man z. B. ein Arzneimittel durch subkutane oder durch intravenöse Injektion in den Körper einführen, so ist es notwendig, dass das betreffende Salz neutral reagiere und leicht löslich sei; während bei der Einführung in den Verdauungskanal diese Faktoren weniger in Betracht kommen, dafür aber die leichtere oder schwerere Resorbierbarkeit massgebend sein müssen. Andere Salze werden wiederum nur aus einem Zugeständnis zum Hergebrachten aufgenommen, wie das z. B. wohl bei der Aufnahme des Chininsulfats der Fall ist.

Um noch einige Beispiele für das zweite Gesetz anzuführen, so ist es bekannt, dass, wenn man die Wirkung des Kurarins auf die einzelnen Gewebe und Gewebselemente untersucht, es sich herausstellt, dass nur die Enden der motorischen Nerven, namentlich diejenigen der willkürlichen Muskeln, in ihren Funktionen merklich gestört sind. Bei der Vergiftung mit Baryum- oder Kaliumsalzen, mit Antiarin, Strophantin oder den wirksamen Bestandteilen der Digitalisblätter sind die quergestreiften Muskeln, namentlich diejenigen des Herzens, der hauptsächliche Sitz der Affektion. Bei der Einwirkung von Strychnin sind es gewisse Elemente des Rückenmarks, vielleicht die Ganglienzellen seiner Vorderhörner, welche vornehmlich ergriffen werden. Das Chloroform wirkt in erster Linie auf das Grosshirn; das Kohlenoxyd auf die roten Blutkörperchen u. s. f.

Wenn nun die Gültigkeit dieser beiden Gesetze wohl allgemein anerkannt wird, so sind mir doch keine ernstlichen Versuche bekannt, dieselben näher aufzuklären. Wohl hat man, was das erste Gesetz an-

betrifft, bei Besprechung spezieller Fälle gelegentlich auf die Anschauungen hingewiesen, welche Berthollet in seinem bekannten Werk „Essai de statique chimique“ entwickelt hat, über die Verhältnisse, welche auftreten, wenn mehrere Salze zugleich in einer Lösung aufgelöst werden; aber über solche Hindeutungen hinaus ist man nicht geschritten, und in der That haben erst die Forschungen der allerletzten Zeit Gebiete erobert, von welchen aus ein erfolgreicher Angriff auf diese Probleme möglich erscheint.

Wer die Entwicklung unserer Kenntnisse über die Natur der Lösungen, speziell der Salzlösungen, während der letzten zehn Jahre verfolgt hat, wird es begreiflich finden, dass es gleichgültig sein könne, ob eine wirksame Base in der Form des Chlorids, des Sulfats oder des Nitrats u. s. f. eingegeben wird, da, um ihre resorptive Wirkung zu entfalten, es notwendig ist, dass die betreffende Verbindung zunächst in die Blutbahn gelange. In dem Blutplasma aber sind ausser einer geringen Menge Phosphate, Karbonate etc. bedeutende Mengen Chloride von vornherein vorhanden. Nun lehrt uns die neuere theoretische Chemie, dass in einer verdünnten Salzlösung die Moleküle zum grossen Teil in die Ionen gespalten sind, welche in hohem Grade voneinander unabhängig sind. Wenn wir z. B. Kochsalz in einer grösseren Menge Wasser auflösen, so enthält die Lösung ausser wenigen unzersetzten $NaCl$-Molekülen zahlreiche freie Chlor- und Natrium-Ionen; und bei der Auflösung eines Gemisches von Natriumchlorid und Kaliumnitrat finden sich in der Lösung neben wenigen unzersetzten $NaCl$- und KNO_3-Molekülen zahlreiche freie K-, Na-, Cl- und NO_3-Ionen und ausserdem noch einige $NaNO_3$- und KCl-Moleküle. Ganz ähnliche Verhältnisse finden sich bei den im Blutplasma und in der intercellularen Lymphe gelösten Salzen, nur dass dieselben noch verwickelter sind, indem eine grössere Anzahl von Säuren und Basen beteiligt sind. Wenn nun ein fremdes Salz, z. B. Baryumnitrat, in die Blutbahn gelangt, so wird auch hier wieder das Baryumnitrat zum grossen Teil in die freien Ionen Ba und $2NO_3$ zerfallen, es werden aber auch einzelne $Ba(NO_3)_2$-Moleküle unzersetzt bleiben und ausserdem eine gewisse Anzahl Moleküle von $BaCl_2$, $BaHPO_4$ u. s. f. sich bilden.

Wenn aber durch solche Erwägungen es uns verständlich erscheint, dass die beiden Komponenten eines Salzes voneinander unabhängig und unter Umständen auf ganz verschiedene und weit auseinander gelegene Gewebselemente ihre Wirkungen ausüben können, so lehren sie uns nichts über die thatsächliche Form, in welcher die wirksamen Bestandteile aus dem Blute in diejenigen Zellen, wo sie ihre Wirksamkeit

entfalten, eindringen. Die Untersuchung dieser Frage muss von einem ganz anderen Gebiete aus angegriffen werden. Bevor wir dieselbe aber weiter verfolgen, wird es zweckmässig sein, jenes zweite allgemeine Ergebnis der toxikologischen und pharmakologischen Forschung, die Wahlwirkung der Gifte und Medikamente, einer Betrachtung zu unterziehen. Wir werden dadurch einige neue Gesichtspunkte gewinnen, welche uns die Wege zeigen werden, die wenigstens zu einer teilweisen Aufklärung beider Gesetze zugleich führen müssen.

Wenn wir uns fragen, warum ein Gift oder Arzneimittel — in den Körper eingeführt — zunächst nur auf eine einzige oder auf einige wenige Arten von Zellen einen merklichen Einfluss ausübt, so könnte man eine Erklärung nach einigen ganz verschiedenen Richtungen hin suchen. Wir wissen, dass die lebenden Zellen für viele gelöste Verbindungen, z. B. für manche in Lösung befindliche Farbstoffe, impermeabel sind; nun wäre die Vermutung sehr nahe liegend, dass eine Zellart für die Lösung dieses, eine andere Zellart für die Lösung jenes Körpers durchlässig sei, während alle übrigen Zellarten für den betreffenden Körper undurchlässig bleiben; indessen wäre es ebenso möglich, dass zwar die verschiedenen Zellarten dieselben Permeabilitätsverhältnisse besitzen, dass aber je nach der speziellen Natur der einzelnen Zellarten einerseits, des Giftes resp. Medikaments andererseits, eine grössere oder geringere Veränderung in den Zellen stattfindet.

Aber es ist noch eine andere Möglichkeit im Auge zu behalten. Wir kennen viele Beispiele dafür, dass Zellen bei der Aufnahme und Abgabe von gelösten Verbindungen sich nicht rein passiv verhalten, sondern vielmehr bei diesen Vorgängen sich aktiv beteiligen. Besonders lehrreiche Fälle dieser Art bieten sich bei den verschiedenen Drüsenzellen. So ist bekannt, dass der Harn der Diabetiker 6—8, ja in seltenen Fällen gar 12 % Traubenzucker enthalten kann, während ihr Blut selten mehr als 5—7, wohl nie mehr als 10 ‰ Traubenzucker aufweist. Es muss also bei dem Übergang des Traubenzuckers aus dem Blute in den Harn — ein Vorgang, der sich wahrscheinlich in dem Malpighischen Knäuel abspielt — der Traubenzucker bei seinem Durchgang durch die Zellen von einem Orte niederer Konzentration nach einem anderen höherer Konzentration sich bewegen, was durch Filtration oder durch osmotische Triebkräfte unmöglich geschehen könnte; wir sind vielmehr zu der Annahme gezwungen, dass dieser Übergang des Zuckers in den Harn durch einen besonderen Mechanismus der Epithelzellen bewerkstelligt wird, ohne dass wir zur Zeit einen Einblick in die Natur dieses Mechanismus erlangt haben. Wir können nur so viel

sagen, dass die Betriebskräfte für den Gang dieses Mechanismus durch die Stoffwechselvorgänge in den Zellen selbst geliefert werden müssen.

Auch bei dem Übergang von Harnstoff aus dem Blute, welches nur ca. $^1/_2$ ‰ aufweist, in den Harn, welcher im Mittel 2—3 %[1]) enthält, müssen entweder die Endothelien der Kapillaren oder die Epithelien der gewundenen Harnkanälchen, oder, was vielleicht am wahrscheinlichsten ist, beide Zellarten zugleich durch ihre eigene Thätigkeit diesen Vorgang ermöglichen. — Andere Drüsenzellen würden uns noch weitere Beispiele für Vorgänge analoger Art liefern.

In einer durch ihre Klarheit wie durch ihre Vielseitigkeit gleich ausgezeichneten Abhandlung hat Heidenhain[2]) vor vier Jahren gezeigt, dass auch bei der Lymphbildung die Endothelien der Blutgefässe durch ihre eigene Lebensthätigkeit Stoffe aus dem Blute in die Lymphräume überführen können.

Man kann indessen noch weiter gehen und die Behauptung aufstellen, dass dieses eigentümliche Vermögen, aus Lösungen unabhängig von den Diffusionsvorgängen Stoffe aufzunehmen und eventuell weiter zu befördern, welches uns in den Drüsenzellen und Gefässendothelien in besonders auffälliger Weise entgegentritt, eine ganz allgemeine Eigenschaft sämtlicher lebender Pflanzen- und Tierzellen ist, obgleich die Wirkungssphäre jenes Vermögens bei den verschiedenen Zellen eine sehr ungleiche ist. Die Berechtigung dieser Behauptung wird aus wenigen Beispielen deutlich genug erhellen: Die Muskulatur des neugeborenen Kindes wiegt im Mittel 0.625 Kilo, die des ausgewachsenen Mannes 29.88 Kilo. Der Prozentgehalt beider an Kaliumphosphat resp. dessen Ionen ist annähernd gleich, aber viel höher als der des Blutplasmas resp. der Lymphe; es müssen also während des Wachstums der Muskulatur grosse Mengen von K und PO_4H-Ionen aus der Lymphe in die Muskelfasern übertreten, obgleich die Lymphe an diesen beiden Ionen viel ärmer ist als die Muskelfasern selbst. Im übrigen machen es mir zahlreiche Erfahrungen höchst wahrscheinlich, dass auch der von den Muskelfasern zersetzte Traubenzucker sowie das Eiweiss in dieselben nicht durch reine Diffusion aus der Lymphe gelangen, sondern dass die Muskelfasern vielmehr an dieser Aufnahme aktiv beteiligt sind und dieselbe regulieren.

---

[1]) Nach Hoppe-Seyler kann der Harn des Hundes bis zu 10% Harnstoff enthalten.

[2]) Versuche und Fragen zur Lehre von der Lymphbildung: Pflügers Archiv 49, 204—301 (1891).

Bei den Pflanzenzellen ergiebt sich die Notwendigkeit der Annahme desselben Vermögens nicht minder. Das Protoplasma der Pflanzenzellen zeigt unter normalen Verhältnissen eine alkalische, deren Zellsaft dagegen gewöhnlich, wenn auch nicht immer, eine saure Reaktion. Diese saure Reaktion des Zellsaftes ist häufig eine sehr intensive. Nun ist nichts gewisser, als dass die in dem Zellsaft befindlichen Säuren nicht hier (im Zellsaft) gebildet werden; wir müssen vielmehr annehmen, dass dieselben in dem Protoplasma sich bilden und durch dessen innere Grenzschicht (die sog. Vakuolenhaut) in den Zellsaftraum secerniert werden. — Der Vorgang ist ganz analog dem, was bei dem Fleischfresser in gewissen Zellen[1]) der Niere geschieht. Wie hier die Gefahr, welche die abnehmende Alkalescenz des Blutes und der Lymphe durch Bildung von Schwefelsäure aus den zersetzten Eiweissstoffen dem Organismus bereiten würde, dadurch abgewendet wird, dass fortwährend Säure und Alkali in anderen Verhältnissen in den Harn secerniert werden, als sie in dem Blut und Lymphe vorkommen, wird bei den Pflanzenzellen die Akaleszenz des Protoplasmas dadurch bewahrt, dass mehr Säure als Alkali in den Zellsaft übergeführt wird. Dass in dem einen Fall das Sekret ein extracellulares, in dem andern ein intracellulares und noch im Dienste des Organismus stehendes ist, ändert nichts an dem Wesen der Sache; im übrigen wird z. B. in dem Bojanusschen Organ der Schnecke die Harnsäure ebenfalls zunächst in Zellenvakuolen abgesondert.

Diese Beispiele werden wohl zur Genüge zeigen, dass die Aufnahme und Abgabe von gelösten Verbindungen seitens der Zelle nicht immer durch rein osmotische Vorgänge bedingt werden, dass vielmehr bei allen lebenden Zellen eine Stoffaufnahme und Stoffabgabe noch durch einen andern Mechanismus bewirkt werden kann, welcher — durch die Lebensthätigkeit der Zelle in Bewegung gesetzt und geregelt — unter Umständen gelöste Stoffe in eine Richtung befördern kann, welche derjenigen genau entgegengesetzt ist, welche sie durch alleinige Wirkung der Diffusion einschlagen mussten.

Nach diesen Auseinandersetzungen haben wir also folgende Punkte bezüglich der Aufnahme und Wirkungsweise der Gifte und Arzneimittel festzustellen.

1. Ob die Wahlwirkung dadurch bedingt wird, dass das Gift resp. Medikament allein oder vorwiegend nur von derjenigen Zellart aufgenommen werden kann, welche in ihren Funktionen verändert wird, oder

[1]) Welche Zellen der Niere mit der Regulierung der Alkaleszenz des Blutes betraut sind, ist meines Wissens noch nicht festgestellt worden.

ob die betreffende Verbindung zwar gleich leicht von den verschiedensten Zellarten aufgenommen wird, aber auf gewisse Zellarten dank spezifischer Eigentümlichkeiten eine intensivere Wirkung ausübt.

2. Ob die Aufnahme durch einen rein osmotischen Vorgang bewirkt wird, oder ob dieselbe durch ein aktives Eingreifen der Zelle geschieht.

3. In dem Falle von Salzen, die Form, in welcher die Aufnahme stattfindet.

Um diese Fragen beantworten zu können, ist vor allen Dingen eine gründliche Kenntnis der osmotischen Eigenschaften der Zelle erforderlich.

Da die osmotischen Eigenschaften der Pflanzenzellen im allgemeinen genauer und in viel grösserem Umfange studiert werden können als diejenigen der tierischen Zellen, so eignen sie sich am besten zum Ausgangspunkte der Untersuchung, wobei es sich natürlich nur um die Feststellung der osmotischen Eigenschaften ihres lebenden Protoplasmas, resp. dessen Grenzschichten, nicht um diejenigen der Zellmembran handelt.

Was die Methode der Untersuchung anbetrifft, so ist die allgemeinste obgleich nicht immer anwendbare Methode diejenige, welche man als die osmotometrische bezeichnen kann: ihr Prinzip erhellt aus dem nachstehenden Beispiel.

Gesetzt, wir wollen ermitteln, ob ein gelöster Körper A auf diosmotischem Wege in eine beliebige Pflanzenzelle oder vielmehr in dessen Protoplast (wenn im folgenden bloss von dem Eindringen in die Zelle die Rede ist, so ist stets darunter zu verstehen, dass die betreffende Verbindung auch durch das Protoplasma hindurch in den Zellsaft gelangt) eindringe oder nicht, so bringen wir die betreffende Zelle zunächst in die Lösung einer Verbindung B, deren Molekulargewicht wir kennen und von der wir wissen, dass sie weder durch den Protoplast eindringt noch auf denselben schädlich wirkt. Es ist zweckmässig, einen Nichtleiter, etwa Rohrzucker, zu wählen. Wir bestimmen nun, bei welcher Konzentration von B eine eben merkliche Abhebung des Protoplasts von irgend einer Stelle der Cellulosemembran bewirkt, d. h. eine beginnende Plasmolyse eingeleitet wird. Wir wollen diese Konzentration die plasmolytische Grenzlösung (De Vries) von B nennen und mit B_g bezeichnen.

Wir wollen nun zunächst annehmen, dass die Verbindung A ebenfalls ein Nichtleiter ist, ferner dass sie leicht löslich und noch bei relativ hoher Konzentration für die Zelle unschädlich sei. Wir bereiten

in diesem Fall eine Lösung von A, deren Konzentration A_g sich so verhält zu der Konzentration B_g, wie das Molekulargewicht des Körpers A zu dem des Körpers B. Es muss dann nach den Gesetzen des osmotischen Druckes, wenn der Körper A nicht in die Zelle dringt, auch diese Lösung eine eben merkliche und dauernde Plasmolyse der Zelle bewirken. Dringt der Körper A dagegen ein, so wird entweder gar keine Plasmolyse der Zelle oder nur eine vorübergehende eintreten. Es müssen in diesem Falle noch eine Reihe von Versuchen ausgeführt werden, um die Schnelligkeit des Eindringens zu bestimmen. — Ist die zu prüfende Verbindung ein Elektrolyt, so muss die Konzentration eine entsprechende Korrektur erfahren, welche aus kryoskopischen Untersuchungen, Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit etc. berechnet werden kann.

Ist die Verbindung A nur wenig löslich in Wasser, oder wirkt dieselbe schon bei relativ niedriger Konzentration auf die Zelle schädlich ein, so machen wir Anwendung von dem Gesetz, dass, wenn zwei Verbindungen, welche nicht chemisch aufeinander einwirken, in einer und derselben Lösung sich befinden, der osmotische Druck dieser gemischten Lösung gleich ist der Summe der osmotischen Drucke beider Körper zusammengenommen. Wir lösen also eine kleine Menge des Körpers A, welche noch nicht schädlich wirkt, in der Lösung B_g auf und untersuchen darauf, ob die Plasmolyse zunimmt oder nicht, und im ersten Fall, ob die Zunahme der Plasmolyse eine dauernde oder nur vorübergehende ist. Findet überhaupt keine Zunahme der Plasmolyse statt, so dringt der Körper ebenso schnell durch den Protoplast wie durch die Zellmembran ein; findet nur eine vorübergehende Zunahme der Plasmolyse statt, so dringt die Verbindung allmählich in den Protoplast ein. Das Eindringen ist ein um so schnelleres, je rascher die Plasmolyse auf den ursprünglichen Grad zurückgeht. Stellt sich eine dauernde Zunahme der Plasmolyse ein, so dringt der Körper A nicht merklich in den Protoplast ein. Auch diese letztere Methode ist selbst bei den günstigsten Zellen nur dann anwendbar, wenn eine solche Konzentration der zu prüfenden Verbindung zulässig ist, die einem partiellen osmotischen Druck entspricht, der mindestens einer 50—100 mm hohen Quecksilbersäule das Gleichgewicht hält.

Um ferner, im Falle ein gelöster Körper in den Protoplast übergeht, völlig sicher zu sein, dass die Aufnahme durch einen rein osmotischen Vorgang bewirkt wird, muss gezeigt werden, dass der betreffende Körper ebenso leicht aus der Zelle exosmiert, wie derselbe eingedrungen ist, und dass die Aufnahme und Abgabe auch bei Sauerstoffmangel und

während der Narkose ungefähr gleich schnell wie bei der lebensthätigen Zelle geschieht.

Eine sehr ausgedehnte Untersuchung [1]) nach diesen Methoden hat zunächst gezeigt, dass die verschiedensten Pflanzenzellen (mit möglicher Ausnahme der Pilze, welche sich zu genauen Untersuchungen wenig eignen) im wesentlichen in ihren osmotischen Eigenschaften übereinstimmen, und dass die Fähigkeit einer gelösten Verbindung, in den Protoplast einzudringen, von der chemischen Konstitution derselben abhängt. So hat sich ergeben, dass alle Verbindungen, welche schon in mässig verdünnter Lösung zum grössten Teil in die Ionen zerfallen sind, nicht merklich in den Protoplast eindringen, so lange die Grenzschichten des Protoplasts unbeschädigt sind [2]).

Unter den Nichtleitern resp. schlechten Leitern zeigte sich ferner, dass bei organischen Verbindungen nur die Anwesenheit bestimmter Atomgruppen im Molekül für die Aufhebung, resp. Herabsetzung der Fähigkeit der betreffenden Verbindung in den Protoplast einzudringen massgebend ist, während andere Atomgruppen keinen merklichen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Eindringens ausüben. Bei den *O*-haltigen organischen Verbindungen kommt vor allen Dingen die Bindungsweise des *O* in Betracht.

Nach der Grösse des verzögernden Einflusses, den sie ausüben, kann man für die wichtigsten der wirksamen Atomgruppen nachstehende Reihenfolge aufstellen:

1. Die Amidosäuregruppe.
2. (Die Karboxylgruppe).
3. Die Säureamidgruppe.
4. Die alkoholische Hydroxylgruppe.
5. Die Aldehydgruppe.

Sind in einer Verbindung mehrere verzögernde Atomgruppen vor-

---

[1]) Die in den nachstehenden Zeilen gegebene sehr gedrängte Zusammenfassung der Resultate dieser Untersuchungen beruhen auf mehreren tausend Versuchen, welche der Verfasser in den letzten sechs Jahren bei den verschiedensten pflanzlichen und tierischen Zellen ausgeführt hat. Die Details der Versuche werden in einer späteren umfangreichen Arbeit unter dem Titel: „Beiträge zur Physiologie der pflanzlichen und tierischen Zelle" veröffentlicht werden.

[2]) Es sei ausdrücklich betont, dass hier und später stets nur von den „statischen osmotischen Eigenschaften" (Pfeffer) der Zelle, also von den rein passiven Permeabilitätsverhältnissen die Rede ist; durch eine „aktive" Resorption können auch diese Substanzen unter gewissen, von der Lebensthätigkeit der Zelle abhängigen Umständen von der Zelle aufgenommen werden.

handen, so nimmt die Grösse der verzögernden Wirkung mit der Anzahl dieser Gruppen in einer raschen geometrischen Progression zu.

Schon eine einzige Amidosäuregruppe in einem Molekül, auch ohne Anwesenheit anderer wirksamer Gruppen, hebt die Fähigkeit der Verbindung auf rein osmotischem Wege in die Zelle einzudringen fast völlig auf. So dringen z. B. Glykokoll, Alanin, Leucin, Taurin etc. fast gar nicht merklich ein.

Der Einfluss der Karboxylgruppe (von den Amidosäuren abgesehen) scheint in verschiedenen Verbindungen ein veränderlicher zu sein; wegen der schädlichen Wirkung der Säuren auf die meisten Zellen schon in niedrigen Konzentrationen ist es sehr schwer, genauere Untersuchungen über den Einfluss dieser Gruppe auszuführen.

Die Säureamidgruppe übt eine viel geringere retardierende Wirkung aus als eine Amidosäuregruppe, doch genügt schon eine einzige solche Gruppe, um in den nötigen Konzentrationen der betreffenden Verbindung eine allerdings rasch vorübergehende Plasmolyse zu erzeugen. Bei Anwesenheit zweier solcher Gruppen im Molekül ist der Übergang der Verbindung in die Zelle schon ein recht langsamer.

Ist in einer Verbindung bloss eine einzige alkoholische Hydroxylgruppe vorhanden und keine andere wirksame Atomgruppe im Molekül vertreten, so ist der verzögernde Einfluss dieser Gruppe zu klein, um auf osmotometrischem Wege überhaupt nachweisbar zu sein. Alle einwertigen Alkohole $C_nH_{2n+1}.OH$, $C_nH_{n-1}.OH$ etc. diosmieren so schnell in den Protoplast, dass sie unter keinen Umständen eine Plasmolyse hervorrufen, resp. vermehren können. Enthält aber eine Verbindung ausser der Hydroxylgruppe noch eine andere wirksame Gruppe, so vermehrt die Hydroxylgruppe den verzögernden Einfluss der anderen wirksamen Gruppe; so dringt z. B. Laktamid

$$CH_3CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CO.NH_2 \end{matrix}$$

langsamer in die Zelle ein als Acetamid oder Propionamid.

Enthält eine Verbindung zwei alkoholische Hydroxyle, so ist die retardierende Wirkung der Hydroxylgruppe sehr deutlich; solche Verbindungen z. B. Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol etc. können eine Plasmolyse bewirken, doch geht dieselbe ziemlich schnell zurück. Zwei Hydroxyle üben eine etwas stärker verzögernde Wirkung aus als eine einzige Säureamidgruppe.

Bei Vorhandensein von drei alkoholischen Hydroxylen ist die Verzögerung schon sehr bedeutend, und eine Verbindung mit vier solchen

Gruppen, z. B. Erythrit, dringt nur noch sehr langsam in eine Zelle ein. — Enthält endlich ein Körper fünf oder mehr Hydroxylgruppen, so tritt derselbe überhaupt nicht mehr nachweisbar in den Protoplast ein.

Eine noch etwas geringere verzögernde Wirkung als die alkoholische Hydroxylgruppe scheint die Aldehydgruppe zu haben, wie der Vergleich von Glyoxal (welches Doppelmoleküle bildet) mit Erythrit, oder von Arabinose mit Quercit zeigt.

Die Ketogruppe, die Dialkyloxyde (wahre Ätherarten), die Nitrilgruppe, die Laktonbindung u. s. f. üben, wenn überhaupt, ebenfalls nur einen sehr geringen retardierenden Einfluss aus.

Uberhaupt keine verzögernde Wirkung in den organischen Verbindungen scheinen die Halogene zu besitzen. Ersetzt man z. B. in Glycerin eine Hydroxylgruppe durch ein Chloratom, so dringt das entstehende Monochlorhydrin

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\Cl\end{cases}$$

ebenso schnell in den Protoplast ein, wie ein einfacher zweiwertiger Alkohol. Werden in Glycerin zwei Hydroxyle durch Chloratome ersetzt, so zeigen sich die Protoplasten für die dadurch erhaltenen Dichlorhydrine ebenso leicht permeabel wie für einen nicht substituierten einwertigen Alkohol. — Auch die Verbindungen von der Form $C_nH_{2n+1}X$ $C_nH_{2n}X_2$, $C_nH_{2n-1}X_3$ etc., wo X ein Halogenatom bedeutet, scheinen sämtlich äusserst schnell die lebenden Protoplasten zu durchsetzen.

Ähnlich wie die Ersetzung einer Hydroxylgruppe durch ein Halogenatom, wirkt auch die Ersetzung durch eine Methoxylgruppe.

Ebensowenig wie die Halogenatome üben Estergruppen irgend welchen verzögernden Einfluss auf das Eindringen der Verbindung aus. So gehen z. B. der Triäthylester der Phosphorsäure $PO(O.C_2H_5)_3$ und der neutrale Äthylester der Citronsäure $C_3H_4(OH)(CO_2.C_2H_5)_3$ ebenso schnell durch die Protoplasten wie ein einwertiger Alkohol. Dagegen sind die Protoplasten für den Methylester der Gallussäure $C_6H_2(OH)_3.CO_2.CH_3$ nur ungefähr ebenso permeabel[1]) wie für das Glycerin.

Unter Verbindungen, deren Verhalten aus den vorstehenden allgemeinen Regeln sich nicht ableiten lässt, möge noch angeführt werden,

---

[1]) Wie so viele aromatische Verbindungen sind auch die Ester der Gallussäure schon in ziemlich geringen Konzentrationen giftig, so dass es sehr schwierig ist, ganz genaue Resultate zu erhalten; wahrscheinlich sind die Ester der Chinasäure als hydrische Verbindungen weniger giftig; ich konnte sie aber bis jetzt nicht untersuchen.

dass Blausäure und Kohlensäure die Protoplasten sofort durchdringen (Blausäure ist für Pflanzenzellen und viele undifferenzierten Tierzellen keineswegs ein sehr heftiges Gift). Borsäure diosmiert ebenfalls rasch in die Zelle ein (ungefähr so schnell wie ein zweiwertiger Alkohol).

Die vorstehenden Resultate über die osmotischen Eigenschaften der Pflanzenzelle wurden alle durch die osmotometrische Methode erhalten. Wir werden später sehen, dass es bei vielen Pflanzenzellen noch eine andere Untersuchungsmethode giebt, welche uns über das osmotische Verhalten der Zellen gegen einige pharmakologisch und toxikologisch höchst wichtige Gruppen von Verbindungen Aufschluss liefert, bei welchen uns die osmotometrische Methode meist im Stich lässt. Wir wollen aber vorher zur Besprechung der osmotischen Eigenschaften der tierischen Zellen übergehen.

Auf die Methoden, welche bei der Untersuchung der osmotischen Eigenschaften der tierischen Zellen in Anwendung kommen, soll an dieser Stelle des Raumes wegen nicht näher eingetreten werden; nur so viel möge hervorgehoben werden, dass eine der allgemeinsten Untersuchungsmethoden im Prinzip darauf hinausläuft, zu entscheiden, erstens ob in einer Lösung der auf ihr Eindringen zu prüfenden Verbindung, deren osmotischer Druck gleich dem des Blutes ist, eine Wasseraufnahme von seiten der untersuchten Zellen, Gewebe, Organe etc. stattfindet oder nicht, und zweitens, ob in einer Lösung, deren osmotischer Druck grösser als der des Blutes ist, eine Wasserabgabe der Gewebe etc. bewirkt wird. Im einzelnen aber gestalten sich die Methoden bei der Untersuchung der einzelnen Zell- und Gewebearten sehr verschieden. Die Genauigkeit und der Umfang der Anwendbarkeit der verschiedenen Methoden ist eine ebenfalls ungleiche.

Als allgemeinstes Resultat hat sich ergeben, dass die osmotischen Eigenschaften der verschiedenen tierischen Zellarten, soweit dieselben bis jetzt untersucht werden konnten (was wenigstens für einige Zellarten in sehr ausgedehntem Umfang geschah) sowohl unter sich, wie mit den osmotischen Eigenschaften der Pflanzenzellen so ausserordentlich grosse Übereinstimmung zeigen, dass nicht allein die verschiedensten Pflanzen- und Tierzellen im grossen und ganzen für dieselben Verbindungen permeabel sind, sondern dass, wenn man eine Anzahl von Verbindungen nach der Geschwindigkeit, mit welcher sie durch die Protoplasten der Pflanzenzellen diosmieren, anordnet, man wieder bei allen denjenigen tierischen Zellarten, welche sich zu einer exakteren Bestimmung der Schnelligkeit des Eindringens eignen, genau dieselbe Reihenfolge wieder findet. — In allen Fällen dürfen die für die Proto-

plasten der Pflanzenzellen gefundenen Permeabilitätsverhältnisse auch als Norm für die tierischen Zellen gelten, wenngleich es möglich erscheint, dass einzelne tierische Zellen von dieser Norm mehr oder weniger abweichen.

Ehe wir die bis jetzt erlangten Resultate auf die Beantwortung der uns interessierenden toxikologischen und pharmakologischen Fragen anwenden, wollen wir die Permeabilitätsverhältnisse der Zellen gegenüber einigen Gruppen von Verbindungen besprechen, von welchen im vorhergehenden noch nicht die Rede gewesen ist.

Es wurde bereits erwähnt, dass man bei gewissen Pflanzenzellen auch dann über das Eindringen oder Nichteindringen einer Verbindung in vielen Fällen Aufschluss erhalten kann, wo die osmotometrische Methode den Dienst versagt. Es beruht diese Möglichkeit auf dem Gerbstoffgehalt des Zellsaftes vieler Pflanzenzellen. Gerbstoff bildet bekanntlich mit sehr zahlreichen Körpern schwer lösliche Niederschläge, und es kann daher das Entstehen oder das Ausbleiben eines Niederschlags in gerbstoffhaltigen Zellen, nachdem sie in die Lösung einer geeigneten Verbindung gebracht worden sind, als Kriterium für das Eindringen oder Nichteindringen der betreffenden Verbindung in die Zelle benutzt werden. Die Bestimmung der Schnelligkeit, mit welcher der Niederschlag entsteht, kann ferner nach vielfach variierten Versuchen zu einer annähernden Schätzung der Geschwindigkeit des Eindringens dienen, um so mehr, als es eine Anzahl Verbindungen giebt, deren Eindringen sowohl auf diesem Wege, als auch mittels der osmotometrischen Methode verfolgt werden kann und durch Anwendung der letzteren Methode die Geschwindigkeit des Eindringens genau bestimmt werden kann. Diese Verbindungen dienen dann zum weiteren Vergleich.

Ich will zunächst für einen Körper eine etwas genauere Beschreibung und Interpretation der Erscheinungen geben, welche sich bei Anwendung von gerbstoffhaltigen Zellen beobachten lassen. Koffeïn und Antipyrin wären für diesen Zweck fast gleich geeignet, da sie alle beide sehr wenig giftig sind und daher leicht auch auf osmotometrischem Wege untersucht werden können. Beide dringen sofort durch die Protoplasten, so dass die Konzentration von Zellsaft und Aussenflüssigkeit in kürzester Zeit ausgeglichen wird. — Ich wähle das Koffeïn.

Bringt man lebende gerbstoffhaltige Zellen, etwa die Fäden einer geeigneten Spirogyra-Art, in eine ca. $^1/_2$ p. m. Lösung von Koffeïn, so entsteht sofort ein Niederschlag im Zellsaft in der Form von kleinsten Tröpfchen. Nach kurzer Zeit vermehrt sich der Niederschlag nicht mehr; lässt man aber die Zellen in der Lösung bleiben, so verschmelzen

die kleinen Tröpfchen zu immer grösser werdenden Tropfen. Wenn man darauf die Zellen aus der $^1/_2$ p. m. Lösung in eine 1 p. m. bringt, so entsteht ein erneuter Niederschlag, der wieder zunächst in der Form kleinster Tröpfchen auftritt und daher von dem zuerst gebildeten Niederschlag sehr deutlich zu unterscheiden ist. Auch dieser sammelt sich mit der Zeit zu grossen Tropfen. Überführt man dann die Zellen nach gewissen Intervallen in immer konzentriertere Lösungen von Koffeïn, so wiederholt sich das gleiche Spiel immer aufs neue. — Bringt man aber die Zellen umgekehrt in immer verdünntere Lösungen, so wird der Niederschlag kleiner und immer kleiner, bis bei einer Konzentration von ca. 1:20000 derselbe vollkommen verschwindet, um bei Erhöhung der Konzentration des Koffeïns wieder aufzutreten. Der Niederschlag verschwindet zuerst bei den gerbstoffärmeren Zellen, erst bei etwas verdünnteren Koffeïnlösungen bei den gerbstoffreicheren Zellen.

Die Erklärung für diese Erscheinungen fällt nicht schwer. Wir haben es mit einer im Zustande der hydrolytischen Dissociation befindlichen Gerbstoff-Koffeïn-Verbindung zu thun. Um die Einzelheiten der Erscheinungen zu erklären, wollen wir von dem Gleichgewichtszustande in einer 1 p. m. Koffeïnlösung ausgehen.

Es befinden sich dann im Zellsaft[1])

1. ein Niederschlag von gerbsaurem Koffeïn;
2. gelöstes gerbsaures Koffeïn;
3. hydrolytisch abgespaltenes Koffeïn und freie Gerbsäure.

Das gelöste gerbsaure Koffeïn befindet sich teils in der Form von elektrisch neutralen Molekülen, teils in der Form von freien Ionen. Da die elektrolytische Spaltung aber in diesem Falle für die uns hier interessierenden Erscheinungen ziemlich gleichgültig ist, wollen wir davon bei den weiteren Auseinandersetzungen abstrahieren.

Für alle diese verschiedenen gelösten Bestandteile ist die innere Grenzschicht des Protoplasmas (die Vakuolenhaut) mit einziger Ausnahme des freien Koffeïns (und zwar des nicht ionisierten Koffeïns) undurchlässig. Die Konzentration des hydrolytisch abgespaltenen Koffeïns im Zellsaft muss, da nach Annahme Gleichgewicht herrscht, die der Aussenflüssigkeit sein; die Konzentration der hydrolytisch abgespaltenen Gerbsäure muss die Konzentration der ursprünglich vorhandenen Gerbsäure im Zellsaft minus der im Niederschlag befindlichen Gerbsäure haben.

---

[1]) Thatsächlich sind im Zellsaft gerbstoffhaltiger Zellen immer noch andere Verbindungen vorhanden, wie z. B. Salze und verschiedene Säuren; die faktischen Vorgänge bei der Dissociation werden dadurch wohl kompliziert, aber im Prinzip nicht wesentlich geändert.

Wird nun die Konzentration des Koffeïns in der Aussenflüssigkeit erhöht, so vermehrt sich auch der Gehalt desselben im Zellsaft, und es kommt die Waltung des allgemeinen Dissociationsgesetzes zur Geltung, wonach Zusatz von einem der Zersetzungsprodukte bei konstant bleibendem Volumen (dem Zellsaftraum) den Dissociationszustand zurückdrängt. Durch diesen Vorgang aber wird die Lösung des (hydrolytisch) nicht zersetzten gerbsauren Koffeïns übersättigt; es scheidet sich aufs neue ein Niederschlag aus, was so lange andauert, bis die durch die grössere Konzentration des Koffeïns herabgesetzte Tendenz zu hydrolytischer Spaltung durch die entgegengesetzte Tendenz aufgehoben wird, welche durch die allmähliche Verarmung des Zellsaftes an freier Gerbsäure eingeleitet wird.

Wird dagegen die Konzentration des Koffeïns in der Aussenflüssigkeit erniedrigt, so finden genau entgegengesetzte Vorgänge statt. Koffeïn tritt aus dem Zellsaft aus, die hydrolytische Spaltung wird dadurch vermehrt, die Lösung des gerbsauren Koffeïns wird ungesättigt, es löst sich ein Teil des Niederschlags auf, die Konzentration der gelösten Gerbsäure im Zellsaft nimmt zu, was wieder zur Herabsetzung der Tendenz zur hydrolytischen Spaltung führt, und es tritt wieder ein Gleichgewichtszustand ein. Sinkt aber die Konzentration des Koffeïns in der Aussenflüssigkeit unter ein gewisses Minimum, so bleibt die ganze Menge des gebildeten gerbsauren Koffeïns in Lösung, und die Reaktion entzieht sich der Wahrnehmung.

Genau entsprechende Resultate werden erhalten, wenn man gerbstoffhaltige Zellen in schwache Lösungen von freiem Ammoniak und von freien aliphatischen primären, sekundären und tertiären Aminen bringt; nur dass in diesen Lösungen der Niederschlag dauernd feinkörnig bleibt und das Ausbleiben resp. vollständige Wiederauflösen des Niederschlags erst bei Verdünnungen von ca. 1:1000000 stattfindet. Das rasche Eindringen des freien Ammoniaks kann bei besonders günstigen Objekten auch auf osmotometrischem Wege nachgewiesen werden. — Alle diese Basen sind selbst in recht verdünnten Lösungen nur sehr wenig elektrolytisch gespalten, wie die geringe Leitfähigkeit und die niedrigen Verseifungszahlen beweisen.

Bei der Untersuchung der Salze des Ammoniaks und der primären, sekundären und tertiären Amine liess sich auf osmotometrischem Wege keine Diosmose durch die noch gesunden Protoplasten nachweisen; dennoch entstand in gerbstoffhaltigen Zellen stets ein geringerer oder grösserer Niederschlag, wenigstens wenn die Lösungen der Salze nicht zu verdünnt waren. Da die Niederschläge bei den Salzen mit schwächeren

Säuren immer ausgiebiger waren als bei den Salzen mit stärkeren Säuren, wurde ich auf die Vermutung geführt, dass hydrolytische Spaltung der Salze an der Entstehung des Niederschlags die Schuld trug. Die Richtigkeit dieser Vermutung konnte streng bewiesen werden durch die Anwendung des bereits angeführten Dissociationsgesetzes. Als ich zu den Lösungen der Salze Spuren der zugehörigen freien Säuren zusetzte, blieb eine Niederschlagsbildung (ausser bei den Salzen mit ganz schwachen Säuren) vollständig aus, indem dadurch die hydrolytische Spaltung soweit zurückgedrängt wurde, dass die Konzentrationen der abgespaltenen Basen nicht mehr ausreichten, um eine gesättigte Lösung der Gerbstoffverbindung im Zellsaft zu erzeugen. Mit der Entscheidung dieses Punktes gewinnt man zugleich eine Methode, um den Betrag der hydrolytischen Spaltung der Ammoniaksalze, der Salze der Amine und der später zu besprechenden Alkaloïdsalze zu bestimmen. (Dies gilt nur für die Salze mit stärkeren und mittelstarken Säuren, da die hydrolytisch abgespaltenen schwächeren Säuren ebenfalls mehr oder weniger in die Protoplasten eindringen.) So fand ich durch Bestimmung der Verdünnungen der Lösungen des freien Ammoniaks einerseits, des Salmiaks andererseits, welche bei Zellen von demselben Gerbstoffgehalt eben noch hinreichen, um einen deutlichen Niederschlag zu erzeugen, dass, wenn (bei Zimmertemperatur) in 1000000 Gewichtsteilen Lösung 2000 Teile Ammoniumchlorid aufgelöst sind, ca. ein Teil freies Ammoniak in der Lösung enthalten ist. Durch die Gegenwart von geringen Spuren Calciumkarbonat etc. in dem Lösungswasser wird natürlich die Menge des freien Ammoniaks stark vermehrt. In Blutserum aufgelöst ist die abgespaltene Menge freien Ammoniaks (ähnliches gilt von den Salzen der Amine und Alkaloïde) recht beträchtlich.

Alles ändert sich, wenn man von den tertiären Aminen und ihren Salzen zu der Untersuchung der quarternären Stickstoffbasen (der sog. Ammoniumbasen) und ihrer Salze übergeht. Es dringen bei diesen die freien Basen gar nicht durch die unbeschädigten Protoplasten, ebensowenig wie verdünnte Lösungen von Kalilauge, Natronlauge etc. Erst in Konzentrationen, wo die Zellen bereits abzusterben beginnen (die Schädigung muss dem Hydroxylion zu Lasten gelegt werden, wie vergleichende Untersuchungen zeigen), werden sowohl durch die freien Ammoniumbasen, wie durch Kalilauge und Natronlauge Niederschläge erzeugt, die dann sehr stark werden können, indem die Protoplasten durchlässiger werden. Die Salze der Ammoniumbasen (mit nicht allzu schwachen Säuren) sind praktisch (hydrolytisch) unzerlegt, würden aber auch eine Zerlegung nicht erkennen lassen.

Wir gehen über zu der Besprechung der Durchlässigkeitsverhältnisse der Protoplasten für die Alkaloïde und ihre Stammsubstanzen, wobei wir wieder von den gerbstoffhaltigen Zellen Gebrauch machen.

Da die meisten Alkaloïde von hydrierten, teilweise hydrierten oder nicht hydrierten Pyridin- und Chinolinbasen sich ableiten, wollen wir zunächst das Verhalten der Zellen gegen diese Basen selbst angeben.

Das Pyridin dringt ausserordentlich schnell in die Protoplasten ein, wie man dank seiner geringen Giftigkeit schon auf osmotometrischem Wege leicht und sicher bestimmen kann; dasselbe gilt für das allerdings giftigere Chinolin. Die wässerigen Lösungen ihrer Salze (namentlich des Pyridins) sind stark hydrolytisch zersetzt und können deswegen bedeutende Niederschläge in gerbstoffhaltigen Zellen bewirken.

Das Piperidin (das Hexahydropyridin) ist mehr als hundertmal giftiger als Pyridin; da aber gerbstoffhaltige Zellen noch in Lösungen von 1:2000000 Wasser Niederschläge in ihrem Zellsaft aufweisen, so ist es leicht zu zeigen, dass auch das Piperidin äusserst leicht durch die noch unbeschädigten Zellen eindringt. Die Lösungen seiner Salze sind nur mässig stark hydrolytisch zerlegt, jedoch stärker als die entsprechenden Ammoniaksalze.

Zu den eigentlichen Alkaloïden übergehend, wollen wir zunächst die *O*-freien absolvieren. Diese gehen alle (z. B. Koniin, Nikotin, Sparteïn etc.) in freiem Zustande äusserst schnell durch die noch gesunden Protoplasten hindurch und bewirken schon in sehr verdünnten Lösungen (von der Ordnung 1:1000000) noch deutliche Niederschläge, welche sich im übrigen den durch Koffeïn, Ammoniak etc. bewirkten Niederschlägen völlig ähnlich verhalten; die gerbsauren Alkaloïde befinden sich also ebenfalls im Zustande der Dissociation.

Ihre Salze sind alle mehr oder weniger hydrolytisch gespalten, deswegen bedingen auch sie in mässigen Konzentrationen (so lange die Lösung nicht wie z. B. bei Nikotinchlorid $C_{10}H_{14}N_2(HCl)_2$[1]) stark sauer reagiert) Niederschläge, welche aber ausbleiben, wenn man die hydrolytische Zerlegung durch Zusatz von einer Spur freier Säure zurückdrängt.

Die Schnelligkeit, mit welcher die freien sauerstoffhaltigen Alkaloïde eindringen, ist verschieden, je nach der Bindung der *O*-Atome. Wir treffen auch hier wieder dieselben Verhältnisse, die wir bei den früher besprochenen Verbindungen auf osmotometrischem Wege fanden, wie einige Beispiele zeigen werden.

---

[1]) Die hydrolytische Spaltung bleibt hier im wesentlichen bei der Umwandlung des zweiwertigen Iones in ein einwertiges stehen.

Das Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$, von dem Morpholinkern abstammend, und mit zwei alkoholischen Hydroxylen, diosmiert ziemlich langsam in die Zellen ein, während das Kodeïn $C_{18}H_{21}NO_3$, wo eines der Hydroxyle des Morphins durch eine Methoxylgruppe ersetzt ist, sehr viel schneller in die Zellen eindringt und das Thebaïn $C_{19}H_{23}NO_3$, in welchem beide Hydroxyle durch Methoxyle ersetzt sind, äusserst schnell die Protoplasten durchsetzt.

Das Ekgonin $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$, welches eine Amidosäure darstellt und ausserdem eine alkoholische Hydroxylgruppe besitzt, geht so gut wie gar nicht in die Zellen über. Ekgonin ist dementsprechend fast völlig ungiftig (Zellen bleiben stundenlang selbst in 2 % Lösungen lebend). Das Kokaïn $C_{17}H_{21}NO_4$ dagegen, welches sich von dem Ekgonin durch Ersetzung des Karboxylwasserstoffs durch Methyl und des Hydroxyls durch eine Benzoylgruppe ableitet, dringt äusserst rasch in die Zelle ein.

Sehr rasch gehen auch Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$, eine esterartige Verbindung des Tropins mit der Tropasäure, und ebenso das Tropin selbst $C_8H_{15}NO$ in den Protoplasten über.

Von den vielen anderen untersuchten Alkaloïden seien nur noch Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$ und Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$, letzteres mit zwei Methoxylgruppen erwähnt. Beide diosmieren rasch in die Zellen ein. Strychnin giebt eben noch wahrnehmbare Niederschläge selbst bei Verdünnungen von 1:10000000, ja in sehr gerbstoffreichen Zellen sogar in solchen von 1:20000000, wenn man genügende Mengen der Lösung anwendet. Bei dieser Gelegenheit möge hervorgehoben werden, dass die grösste Verdünnung, bei welcher die verschiedenen Alkaloide (genügende Mengen der Lösung immer vorausgesetzt) noch einen wahrnehmbaren Niederschlag im Zellsaft erzeugen, von zwei Faktoren abhängt, erstens von der Löslichkeit des gerbsauren Alkaloïds, zweitens von der Tendenz der Lösung zur hydrolytischen Spaltung; letztere ist (gleichartige Zellen vorausgesetzt) nur von der Stärke (Affinitätsgrösse) des Alkaloïds abhängig.

Alle diese leicht eindringenden Alkaloïde sind schon in grossen Verdünnungen (aber nur bei einer genügenden Menge der Lösung) innerhalb einiger Stunden bis Tage auch für Pflanzenzellen sehr giftig, und zwar für Spirogyra-Arten[1]) z. B. meist noch in Verdünnungen zwischen 1:100000 und 1:500000, seltener noch bis 1:1000000 (so

[1]) Die grosse Mehrzahl der Pflanzen- und Tierzellen wird erst durch bedeutend höhere Konzentrationen der Alkaloïde getötet, als zur Tötung der Spirogyra-Zellen ausreichen.

bei Strychnin). Bei grösseren Verdünnungen als 1:1000000, zum Teil von bedeutend stärkeren Lösungen an, bleiben dagegen die Zellen Wochen und Monate lang gesund, trotz des häufig bedeutenden Niederschlags in ihrem Zellsaft (wenn die Algen gerbstoffhaltig waren). Der ganze Gang der Vergiftungs- und Entgiftungserscheinungen (nach Überführung in reines Wasser) spricht dafür, dass: ganz ähnlich wie im Zellsaft eine unvollständig verlaufende Reaktion zwischen Gerbstoff und Alkaloïd vor sich geht, die bei Erhöhung der Konzentration der Lösung fortschreitet, bei Erniedrigung derselben rückwärts geht, so stellt sich auch im Protoplasma eine ganz analoge Reaktion ein zwischen dem Alkaloïd und einem Bestandteil des Protoplasmas (wahrscheinlich irgend einem oder mehreren Eiweisskörpern), einer Anschauung, zu welcher ich ganz unwillkürlich immer aufs neue gedrängt wurde.

Die Salze der Alkaloïde wirken auf Pflanzenzellen weit weniger giftig als die freien Alkaloïde (die Alkaleszenz, d. h. die Konzentration des *OH*-Ions, kommt dabei nicht in Betracht, wie der Vergleich mit verdünnten Lösungen von Kalilauge und Natronlauge auf das überzeugendste darthut), und zwar wirken dieselben überhaupt nur deswegen, weil sie mehr oder weniger hydrolytisch zersetzt sind [1]). Ein geringer Zusatz von freier Säure, welche die hydrolytische Zerlegung zurückdrängt, hebt ihre Giftigkeit fast völlig auf.

Wenden wir alle diese Ergebnisse über die osmotischen Eigenschaften der Zelle auf die pharmakologischen und toxikologischen Fragen an, welche wir früher aufgeworfen haben, so ergiebt sich etwa folgendes:

Für eine sehr grosse Anzahl von Giften und Arzneimitteln (darunter fast alle bekannten allgemeinen Anästhetika und die meisten Hypnotika und Antipyretika) sind alle darauf untersuchten pflanzlichen und tierischen Zellen äusserst leicht durchlässig; es kann also in diesen Fällen die Wahlwirkung der Substanzen nicht darauf beruhen, dass dieselben nur, oder leichter in die Zellen eindringen, welche den hauptsächlichen Sitz der Affektion darstellen; vielmehr wird die Konzentration der betreffenden Substanzen (resp. die Konzentration des noch nicht von der Zelle gebundenen Bruchteils derselben) in der Imbibitionsflüssigkeit des Protoplasmas der verschiedensten Zellen eine ungefähr gleiche sein und die Wahlwirkung darauf beruhen, dass in gewissen Zellarten schon eine bedeutend geringere Konzentration des einen Kör-

[1]) Auch bei der Aufnahme von basischen Anilinfarben durch lebende Zellen aus sehr verdünnten wässrigen Lösungen spielen hydrolytische Zerlegungen eine grosse Rolle.

pers in ihrer Imbibitionsflüssigkeit, in anderen Zellarten die eines anderen Körpers genügen, um die Funktionen der bezüglichen Zellarten merklich zu beeinflussen, als bei den übrigen Zellarten der Fall ist.

Die Ammoniaksalze, die Salze der primären, sekundären und tertiären Amine, ebenso die Alkaloïdsalze sind schon in rein wässriger Lösung mehr oder weniger, aber immer nachweisbar in freie Säure und freie Base hydrolytisch zerlegt; durch das alkalische Blutplasma und durch die Lymphe werden diese Salze in noch viel höherem Grade zersetzt; das freie Ammoniak, die freien Amine (ausgenommen die Ammoniumbasen) und die Mehrzahl der freien Alkaloïde diosmieren äusserst leicht in die Zellen ein, ihre Salze dagegen (in unzerlegtem Zustande) überhaupt nicht in merklichem Grade, was wenigstens für Pflanzenzellen streng nachgewiesen werden kann. Es ist also wahrscheinlich, dass diese Körper auch bei ihrer toxischen Wirkung in der Form von freien Basen auf rein diosmotischem Wege in die vorzüglich von ihnen affizierten Zellen eindringen. Es lässt sich mit bedeutender Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Alkaloïde etc. eine chemische Verbindung mit gewissen Bestandteilen des Protoplasmas (vermutlich Eiweissarten) eingehen, welche Verbindungen sich in einem Dissociationszustande befinden; bei dem allmählichen Verschwinden des Alkaloïds aus dem Blute und der intercellularen Lymphe wird die Dissociation schliesslich eine vollständige. Dass die einen Zellarten, resp. dass gewisse Teile einer Zelle schon bei viel geringerer Konzentration des Alkaloïds Störungen aufweisen, als bei den übrigen Zellarten der Fall ist, würde sich ungezwungen durch die Annahme erklären lassen, dass in den verschiedenen Zellarten die entstehenden Verbindungen eine ungleiche Löslichkeit und ungleiche Dissociationstendenz besitzen.

Wenn nun aber die Resultate der Untersuchungen über die osmotischen Eigenschaften der Zellen es unzweifelhaft erscheinen lassen, dass sehr zahlreiche Gifte und Arzneimittel auf rein diosmotischem Wege in die Zellen gelangen, so bleiben doch eine nicht geringe Anzahl dieser Substanzen übrig, für welche dies sehr problematisch erscheint. So geben Untersuchungen über das Diosmieren von Kaliumsalzen in die Zellen nur negative Resultate, und berücksichtigt man das Faktum, dass Kalisalze, direkt in das Blut eingeführt, auf die Herzmuskulatur und auf die übrigen quergestreiften Muskeln eine giftige Wirkung ausüben schon bei Konzentrationen des Kalis, welche weit unterhalb der Konzentration des Kalis in der normalen Muskelfaser liegt, so wird man die Möglichkeit — wie mir scheint sogar die Wahrscheinlichkeit — zugeben müssen, dass bei der Giftwirkung dieser Salze die Aufnahme

des Kalis seitens der Muskelzellen überhaupt kein rein diosmotischer Vorgang sei, dass vielmehr die Aufnahme durch eine besondere Thätigkeit der Muskelzellen bewirkt wird. Ähnliches wäre auch bei der Vergiftung durch Baryumsalze in Erwägung zu bringen.

Um diese Frage ihrer Lösung näher zu bringen, musste zunächst entschieden werden, in welcher Form das Kalium (resp. das Baryum) von den Muskelzellen aufgenommen wird; ob z. B. bei der Vergiftung bloss Kaliumionen in die Muskelsubstanz übergehen, oder ob gleichzeitig noch Anionen mitaufgenommen werden und in letzterem Falle was für Anionen. Ein Übertritt von Kaliumionen ohne gleichzeitigen Übergang von Anionen wäre nur möglich (wegen der sonst auftretenden bedeutenden elektrischen Spannungen), wenn entweder für ein jedes Kaliumion, welches in die Muskelzelle übergeht, ein anderes Kation aus der Muskelzelle austritt, oder durch Ableitung der freien Elektrizitäten, welche bei jeder ungleichmässigen Verteilung von Kationen und Anionen entstehen.

Die ersten Schritte zur Entscheidung der Frage, in welcher Form das Kalium z. B. in die Herzmuskelzellen übertritt, könnten so ausgeführt werden, dass man das Herz so lange mit der Lösung eines physiologisch möglichst indifferenten Nichtleiters durchspülen würde, bis jede Spur der Blutsalze verschwunden, und dass man darauf in einer grösseren Anzahl Versuche der Lösung des Nichtleiters der Reihe nach verschiedene Kaliumsalze (darunter das Hydroxyd) zusetzen und die Resultate der verschiedenen Versuche miteinander vergleichen würde.

Nicht minder als für die Kalium- und Baryumsalze scheint es mir auch für die Salze der Ammoniumbasen ($NR_4.OH$) und für einige andere Verbindungen (darunter die verschiedenen wirksamen Glukoside) sehr zweifelhaft, ob dieselben durch einen rein diosmotischen Vorgang ihren Weg in die von ihnen affizierten Gewebselemente finden. Doch muss ich mich mit der Aufstellung dieser Fragen begnügen.

Zum Schlusse möchte ich hervorheben, dass eine Kenntnis der osmotischen Eigenschaften der Zelle ausser für die hier in gedrängter Kürze behandelten Fragen auch für viele andere toxikologischen und pharmakologischen Probleme von Bedeutung zu werden verspricht, deren Besprechung indessen, des Raumes wegen, ich auf eine spätere Gelegenheit verschieben muss.

Zürich, 1. Februar 1896.

Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Eisenchlorür, Kaliumchlorat und Salzsäure[1]).

Von

A. A. Noyes und **R. S. Wason.**

1. Gegenstand der Untersuchung.

Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Eisensulfat, Kaliumchlorat und Schwefelsäure wurde vor etlichen Jahren von J. J. Hood[2]) untersucht. Die Ergebnisse seiner Versuche sind kurz folgende. In Gegenwart eines unbestimmten Überschusses von Schwefelsäure wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in jeder einzelnen Versuchsreihe in jedem Moment dem Produkt der Konzentration des Ferrosulfates und des Kaliumchlorats direkt proportional gefunden. Dies wurde gültig gefunden nicht nur in den Versuchsreihen, in welchen diese beiden Stoffe ursprünglich in äquivalenten Mengen anwesend waren, sondern auch in denjenigen, wo der eine oder der andere der beiden Stoffe im Überschuss zugegen war. Der Autor behauptet ohne Angabe experimenteller Ergebnisse, dass dasselbe Gesetz auch die Reaktion zwischen Eisenchlorür, Kaliumchlorat und Salzsäure beherrscht. Er studierte auch den Einfluss von Säure auf die erste Reaktion und zeigte, dass deren Geschwindigkeit schneller zunahm als die Säurekonzentration. Er bestimmte ausserdem den relativen Einfluss von Schwefelsäure und Salzsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auch die Wirkung der Temperaturveränderung zwischen den Grenzen 10° und 32°.

Wir haben die Untersuchung der in der Überschrift genannten sehr ähnlichen Reaktion zu verschiedenen Zwecken unternommen:

1. um Hoods Folgerung, dass die Reaktion bezüglich des Ferrosalzes und des Chlorates eine der zweiten Ordnung ist, durch die bei weitem zuverlässigere Methode[3]) mit Variation der Anfangskonzentration und Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Versuchsreihen zu bestätigen;

---

[1]) Übersetzt von G. Bredig.

[2]) Philos. Mag. (5) **6**, 371; **8**, 121; **20**, 323.

[3]) Vergl. Noyes, Diese Zeitschr. **18**, 118.

2. um entschiedener den Einfluss von Säure, besonders von Salzsäure auf die Schnelligkeit der Reaktion zu bestimmen. Würde man ihn proportional der Säurekonzentration finden, so wäre das Ergebnis interessant als ein neues Beispiel einer Reaktion dritter Ordnung, fände man den Einfluss nicht proportional, so könnte sich die Geschwindigkeit wie die der Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure[1]) als proportional der zweiten oder irgend einer andern ganzen Potenz der Konzentration der Wasserstoffionen erweisen.

3. um innerhalb weiterer Grenzen den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen mit Rücksicht auf fernere Bestätigung des merkwürdigen empirischen Gesetzes, das kürzlich über die Beziehung zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit entdeckt worden ist.

Trotz der ausgedehnten Versuche von Hood über die analoge Sulfatreaktion erschien es ausserdem wünschenswert, diese Untersuchung zu unternehmen mit Rücksicht auf die Thatsache, dass nach der elektrolytischen Dissociationstheorie die molekulare Zusammensetzung der gelösten Stoffe im Falle der Chloride viel einfacher ist als in dem der Sulfate. Bei den Versuchskonzentrationen ist nämlich Salzsäure nahezu vollständig dissociiert, Schwefelsäure dagegen nur in mässigem Grade, so dass der Dissociationsgrad der letzteren beträchtlich mit ihrer Konzentration sich ändert und diese daher nicht proportional der Konzentration der Wasserstoffionen ist. Ausserdem ist Ferrosulfat weniger dissociiert als Ferrochlorid, und Ferrosulfat, welches ein Reaktionsprodukt ist, ist in stärkerem Masse hydrolysiert als das entsprechende Chlorid. Eine genauere Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit einfachen empirischen und theoretischen Formeln kann daher im Falle der Chloride erwartet werden.

2. Die experimentelle Methode des Verfahrens.

Die bei unserer Untersuchung angewandten Urlösungen waren eine halbnormale Lösung von Ferrochlorid und eine von Kaliumchlorat, eine Normal-Lösung von Salzsäure und eine ungefähr $^1/_{10}$-normale Lösung von Kaliumpermanganat[2]). Die Ferrochloridlösung war durch Kochen von starker Salzsäure mit einem grossen Überschuss von reinem Eisendraht am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Reaktion hergestellt,

---

[1]) Diese Zeitschr. 19, 599.

[2]) Das Wort „normal" ist in dieser Abhandlung mit Bezug auf den Oxydationswert der Substanz gebraucht.

sie wurde dann unter Vergleich mit einer Urlösung von Kaliumbichromat verdünnt, bis sie genau halbnormal war. Die Ferrochloridlösung wurde unter Kohlensäuredruck gebracht, um ihre Oxydation zu vermeiden. Eine Chlorbestimmung zeigte, dass sie fast vollständig neutral war. Die halbnormale Kaliumchloratlösung wurde durch Auflösen von 20·21 g des umkrystallisierten käuflichen Salzes in einem Liter Wasser hergestellt. Die Salzsäurelösung war durch Verdünnen der chemisch reinen Säure hergestellt unter Anwendung von reinem Calciumkarbonat zur Titerstellung. Die angewandte Permanganatlösung war gegen die Ferrochloridlösung titriert und erwies sich als 0·1011-normal: 25 ccm der gemessenen und auf $^1/_{10}$-norm. verdünnten Ferrolösung brauchten also 24·72 dieser Permanganatlösung.

Bei Ausführung der Geschwindigkeitsversuche wurden 250 oder 500 ccm des Reaktionsgemisches mit Pipetten aus den Urlösungen und frisch gekochtem, destilliertem Wasser hergestellt und zwar in Flaschen mit Glasstöpseln, aus denen die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war. Zuerst wurden die angenäherten Mengen von Wasser, Ferrochloridlösung und Salzsäure in die Flaschen gebracht, welche dann in einen grossen Wasserthermostat mit kräftigem Rührer gesetzt wurden. Nachdem die Mischung die Temperatur des Bades erreicht hatte, wurde die passende Menge (50 oder 100 ccm) der Chloratlösung, welche sorgfältig auf dieselbe Temperatur gebracht war, mittels einer schnell sich entleerenden Pipette hinzugefügt, die Zeit wurde notiert und die Mischung sofort umgeschüttelt. Nach passenden Zeiträumen wurden Portionen von 25 oder 50 ccm herausgenommen und in 200—300 ccm kalten ausgekochten Wassers gegossen, welche ungefähr 1 g Manganosulfat und kleine Quantitäten von Schwefelsäure und Natriumphosphat enthielten; diese Lösung wurde dann unmittelbar mit Permanganat titriert. Es ist bekannt[1]), dass unter diesen Bedingungen der Permanganatprozess trotz der Gegenwart von Chloriden genaue Resultate liefert, und auch bei unseren eigenen Versuchen fanden wir keine Schwierigkeit, einen scharfen Umschlag zu erreichen.

Die Temperatur des Thermostaten wurde in allen Fällen bis auf 0·1° konstant erhalten und betrug stets 20°, ausser in den besonders erwähnten Fällen.

---

[1]) Vergl. Zimmermann, Ber. **14**, 779. — Reinhardt, Chemiker-Zeitung **13**, 323. — Mixer und Dubois, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 406.

3. Versuchsergebnisse über den Einfluss der Konzentration der reagierenden Stoffe.

Die drei reagierenden Stoffe wurden miteinander in neun verschiedenen Verhältnissen vermischt, um mit Gewissheit die Ordnung der Reaktion festzustellen, und um den Einfluss eines jeden Stoffes auf die Reaktionsgeschwindigkeit einzeln zu zeigen. In den ersten fünf Versuchsreihen wurden die Konzentrationen des Ferrochlorids und Kaliumchlorates konstant gehalten, und die der Salzsäure wurde variiert. In fünf der Versuchsreihen war andererseits die anwesende Säuremenge konstant, und die Konzentrationen der anderen beiden Stoffe waren variabel.

In jedem Falle wurden Kontrollbestimmungen gemacht. Die Ergebnisse aller dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben. Die Werte in der Kolumne t sind die Zeiten in Minuten, vom Augenblick der Mischung an gerechnet. Die Werte unter x_1 und x_2 bedeuten die Anzahl Kubikcentimeter der Permanganatlösung, welche der zur Zeit t bereits oxydierten Menge Ferrosalz in den beiden Doppelversuchen entsprechen. Die Werte x sind die Mittel dieser beiden Mengen. Die Werte $A-x$ stellen die Anzahl Kubikcentimeter dar, welche dem zur Zeit t noch vorhandenen, nicht oxydierten Ferrosalz entsprechen. Der anfängliche Wert des Ferrosalzes, ausgedrückt in Permanganat, — d. h. der Wert A — ist 24·72 bei allen Reihen mit Ausnahme der Nr. 7 und 9. Bei diesen beiden letzten Serien[1]) ist dieser Wert 49·44. Unter $10^6 C_2$ und $10^7 C_3$ stehen die berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstanten der zweiten resp. der dritten Ordnung. Die Werte von C_2 sind die der Konstanten in der Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = C_2 (A-x)(B-x),$$

wo A und B die anfänglichen Mengen von Ferrochlorid und Kaliumchlorat und x die zur Zeit t umgewandelte Menge darstellen. Hierbei ist die Änderung der Salzsäurekonzentration nicht berücksichtigt. Die Werte von C_3 sind die der Konstanten in der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = C_3 (A-x)(B-x)(C-x),$$

welche annimmt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional der Konzentration jedes der drei reagierenden Stoffe ist. Für die integrierten Formen dieser Gleichung, mit denen die numerischen Berech-

[1]) In Versuchsreihe 1—5 und in Reihe 9 wurden 25 ccm des Reaktionsgemisches titriert, in den anderen Versuchsreihen 6—8 dagegen 50 ccm.

Tabelle 1.

Versuchsreihe Nr.	Normale Konzentration von			t	x_1	x_2	x	$A-x$	$10^6 C_2$	$10^7 C_3$
	$FeCl_2$	$KClO_3$	HCl							
1	0·1	0·1	0·0	15	0·00	0·00	0·00	24·72		
				45	0·03	0·01	0·02	24·70		
				100	0·08	0·05	0·06	24·66		
				250	0·55	0·48	0·51	24·21		
2	0·1	0·1	0·1	5	1·22	1·14	1·19	23·53	408	171
				15	3·04	3·00	3·02	21·70	375	162
				35	5·79	5·97	5·88	18·85	360	168
				60	8·24	7·97	8·12	16·60	331	166
				110	11·26	11·07	11·17	13·55	303	173
				170	13·05	12·96	12·98	11·74	264	165
3	0·1	0·1	0·2	5	2·50	2·42	2·46	22·28	886	189
				15	5·42	5·40	5·41	19·31	756	162
				35	9·60	9·82	9·70	15·08	746	171
				60	12·25	12·35	12·30	12·40	670	160
				107	15·27	15·40	15·32	9·40	616	158
				167	17·54	17·67	17·62	7·10	600	136
4	0·1	0·1	0·3	5	3·37	3·22	3·32	21·40	1250	174
				12	6·57	6·42	6·49	18·23	1200	170
				22	9·56	9·47	9·52	15·20	1150	168
				35	12·27	12·22	12·25	12·47	1130	174
				55	14·47	14·60	14·54	10·18	1050	177
				85	16·97	16·97	16·97	7·75	1030	166
5	0·1	0·1	0·5	1	1·20	1·12	1·16	23·56	2000	163
				3	3·44	3·52	3·48	21·24	2210	181
				7	7·00	6·92	6·96	17·76	2240	189
				12	9·72	9·72	9·72	15·00	2180	185
				22	13·28	13·22	13·24	11·48	2120	185
				37	16·10	16·14	16·12	8·60	2050	182
6	0·05	0·05	0·2	5	1·12	1·08	1·10	23·62	708	153
				15	3·22	3·14	3·18	21·54	796	164
				50	7·97	8·10	8·02	16·70	776	165
				100	11·84	11·89	11·86	12·86	768	162
				160	14·62	14·67	14·65	10·07	738	165
				250	16·82	16·97	16·90	7·82	700	160
7	0·1	0·05	0·2	5	2·14	2·49	2·30	47·14	788	157
				12	4·72	4·87	4·80	44·64	790	160
				40	11·81	11·64	11·74	37·70	744	164
				70	15·54	15·51	15·53	33·91	708	161
				110	18·44	18·52	18·49	30·95	668	154
				170	21·10	20·94	21·04	28·40	642	149
8	0·05	0·1	0·2	5	2·02	2·27	2·17	22·55	762	161
				12	4·92	5·07	5·00	19·72	804	166
				22	8·02	8·10	8·07	16·65	798	169
				40	11·92	11·92	11·92	12·80	762	168
				70	15·92	15·86	15·89	8·83	740	160
				110	18·82	18·87	18·82	5·90	700	162
9	0·2	0·2	0·2	1	1·94	1·94	1·94	47·50	830	170
				2	3·72	3·76	3·74	45·70	830	175
				4	6·71	6·77	6·74	42·70	800	174
				7	10·29	10·24	10·26	39·20	749	170
				15	16·49	16·71	16·61	32·83	682	173
				25	21·32	21·26	21·29	28·15	612	170

nungen in den verschiedenen Fällen gemacht wurden, verweisen wir auf die Abhandlung von Fuhrmann[1]). Alle diese Konstanten sind in denselben willkürlichen Einheiten ausgedrückt, welche der titrierten Anzahl Kubikcentimeter Permanganats entsprechen. Wären die Werte von A, B, C und x in g-Äquivalenten pro Liter ausgedrückt, so würden die Werte von C_2 247·2mal und die Werte von C_3 61120mal so gross sein, als die hier angegebenen.

Wir erwähnen diese Thatsache, da wir es für misslich halten, dass Autoren bei Wiedergabe der Versuchsergebnisse über die Reaktionsgeschwindigkeit es versäumen, den Faktor zu bestimmen oder irgend einen Massstab anzugeben, mit welchem ihre willkürlichen Reaktionskonstanten auf ein absolutes Mass reduziert werden können.

4. Erörterung der Versuchs-Ergebnisse über den Einfluss der Konzentration der reagierenden Stoffe.

Die erste Reihe der hier angegebenen Versuche zeigt deutlich, dass in neutraler Lösung die Reaktion nicht in erheblichem Grade stattfindet. Die sehr geringe Abnahme in der Konzentration des Ferrosalzes um nur $^1/_4$ % in 100 Minuten und um 2 % in 250 Minuten dürfte wohl der Oxydation durch die Luft oder der Gegenwart einer geringen Säuremenge in der Ferrochloridlösung zugeschrieben werden.

Zunächst mag auf die Thatsache hingewiesen werden, dass in den Versuchen mit einem grossen Überschuss der Säure, besonders in Versuchsreihe Nr. 5, die Werte von C_2 nahezu konstant sind und also die Folgerung Hoods bestätigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unter solchen Umständen dem Produkt der Konzentrationen des Ferrosalzes und des Chlorates direkt proportional ist.

Die Ordnung der Reaktion und der Einfluss der Substanz auf ihre Geschwindigkeit wird indessen am besten durch Anwendung der beiden verschiedenen für diesen Zweck gültigen Methoden auf die Gesamtheit der Resultate bestimmt.

Die erste dieser Methoden ist die zumeist angewandte. Sie besteht darin, dass man nachsieht, welcher Ordnung die Gleichung ist, deren Konstanten während einer einzelnen Versuchsreihe die kleinste Veränderlichkeit zeigen.

Eine kurze Durchsicht der vorangehenden Tabelle 1 nun genügt, um zu zeigen, dass in allen Versuchsreihen mit Ausnahme derjenigen mit grossem Säureüberschuss die Werte von C_2 eine stetige Abnahme

[1]) Diese Zeitschr. 4, 89.

mit fortschreitender Reaktion aufweisen. Die Tabelle lehrt aber auch, dass andererseits die Werte von C_3 in jedem Falle praktisch konstant bleiben, wenn man von den nur unregelmässigen Schwankungen durch offenbare Versuchsfehler absieht. Nach dieser Methode beurteilt ist daher die Reaktion eine der dritten Ordnung.

Die zweite Methode, die Ordnung von Reaktionen zu bestimmen, wurde zuerst von van't Hoff[1]) angewandt; ihre Bedeutung wurde später durch die Versuche von Noyes und Scott[2]) mit Nachdruck betont. In der von den letzteren Beobachtern benutzten Form besteht die Methode in der Auswahl einer Gleichung von solcher Ordnung, dass ihre Konstante in unabhängigen Versuchsreihen mit sehr verschiedenen Anfangskonzentrationen sehr nahe denselben Wert behält. Diese Methode ist viel zuverlässiger als die erste, weil die Einwirkung von Störungen, wie z. B. der Einfluss der Reaktionsprodukte auf die Geschwindigkeit, im Vergleich mit dem viel stärkeren Einfluss der grossen Veränderungen in den Anfangskonzentrationen unbedeutend wird. Um deutlicher die Ergebnisse bei Anwendung dieser zweiten Methode auf die hier betrachtete Reaktion zu zeigen, haben wir die folgende Tabelle 2 zusammengestellt, in welcher die aus den acht Versuchsreihen abgeleiteten, vergleichbaren Werte der Konstanten beider Ordnungen, d. h. die Mittelwerte von C_3 und die von C_2 verzeichnet sind, entsprechend dem Stadium der Reaktion, in welchem die Hälfte des Eisens oxydiert ist:

Tabelle 2.

Versuchsreihe Nr.	Normal-Konzentration von			$10^6\, C_2$	$10^7\, C_3$
	$FeCl_2$	$KClO_3$	HCl		
2	0·1	0·1	0·1	243	168
3	0·1	0·1	0·2	670	163
4	0·1	0·1	0·3	1130	172
5	0·1	0·1	0·5	2130	184
6	0·05	0·05	0·2	763	163
7	0·1	0·05	0·2	739	157
8	0·05	0·1	0·2	760	164
9	0·2	0·2	0·2	727	172

Man sieht, dass die Werte von C_3 in allen acht Versuchsreihen annähernd dieselben sind; sie beweisen also, dass die Reaktion eine der dritten Ordnung ist, und dass ihre Geschwindigkeit proportional der Konzentration eines jeden der reagierenden Stoffe ist. Die Werte von C_2 wachsen mit der Konzentration der Säure, sind aber wie die von C_3

[1]) Études de dynamique chimique p. 87. [2]) Diese Zeitschr. 18, 118.

in den letzten vier Versuchsreihen, also in allen denjenigen mit demselben Säureüberschuss, annähernd konstant, sie zeigen demnach, dass die Reaktion in Gegenwart eines Säureüberschusses eine der zweiten Ordnung ist.

Diese Versuche liefern das erste genügende Beispiel einer Reaktion dritter Ordnung zwischen drei verschiedenen Stoffen. Es ist vielleicht eine kurze Erörterung über die theoretische Bedeutung des Umstandes angebracht, dass diese Reaktion eine der dritten Ordnung ist. Die folgende Gleichung drückt die Veränderung aus, welche nach der elektrolytischen Dissociationstheorie in der molekularen Zusammensetzung der Stoffe in Lösung stattfindet.

$$6\overset{++}{Fe} + \overset{-}{ClO_3} + 6\overset{+}{H} = 6\overset{+++}{Fe} + \overset{-}{Cl} + 3H_2O.$$

Man sieht, dass nicht weniger als dreizehn Molekeln in diese Reaktion einbegriffen sind. Es ist indessen höchst wahrscheinlich, dass die Reduktion des Chlorats in drei einzelnen Stadien stattfindet, und dass nur das erste von diesen es ist, welches eine messbare Zeit zu seiner Vollendung erfordert[1]), so dass die eigentliche Reaktion, deren Geschwindigkeit gemessen wird, die folgende sein dürfte:

$$2\overset{++}{Fe} + \overset{-}{ClO_3} + 2\overset{+}{H} = 2\overset{+++}{Fe} + \overset{-}{ClO_2} + H_2O.$$

Aber sogar an dieser Reaktion beteiligen sich fünf Molekeln, es wäre daher nach kinetischen und thermodynamischen Betrachtungen zu erwarten, dass die Reaktion eine der fünften Ordnung wäre oder in Gegenwart des Säureüberschusses eine der dritten Ordnung. Die einzige kinetische Erklärung der thatsächlichen Ordnung der Reaktion, die wir annehmen können, ist die, dass das Ferroion zweiatomig (mit der Formel $\overset{++++}{[Fe_2]}$) ist, und dass die Wasserstoffionen in erster Instanz katalytisch wirken. Die Reaktion, deren Geschwindigkeit gemessen wird, würde dann sein:

$$\overset{++++}{[Fe_2]} + \overset{-}{ClO_3} = \overset{++++}{[Fe_2O]} + \overset{-}{ClO_2}$$

oder

$$\overset{++++}{[Fe_2]} + \overset{-}{ClO_3} + H_2O = 2\overset{+\ +}{FeOH} + \overset{-}{ClO_2},$$

während darauf augenblicklich das basische Ferriion ($\overset{++++}{[Fe_2O]}$ oder $\overset{+\ +}{FeOH}$) von der Säure neutralisiert wird. Einer solchen Hypothese kann indessen wegen des Mangels an einem bestätigenden Beweise nur sehr wenig Gewicht beigemessen werden, und man muss zugeben, dass die

---

[1]) Vergl. Noyes, Diese Zeitschr. **19**, 599.

Reaktion wenigstens anscheinend eine Ausnahme von van't Hoffs Grundsatz bildet, welcher aussagt, dass die Ordnung einer Reaktion durch die Anzahl der daran teilnehmenden Moleküle bestimmt ist.

5. Versuchsergebnisse über den Einfluss der Temperatur.

Es ist sehr wünschenswert, dass die interessanten Schlüsse, die aus neueren Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit gezogen worden sind, innerhalb weiterer Temperaturgrenzen und durch Untersuchung neuer Reaktionen bestätigt würden. Da keine Versuche in dieser Richtung über die Reaktion zwischen Ferrochlorid, Kaliumchlorat und Salzsäure angestellt sind, und da die Versuche von Hood über die analoge Reaktion des Sulfats in dem Temperaturintervall zwischen 10° und 20° bestätigt wurden, so haben wir die Geschwindigkeit der ersteren Reaktion bei sechs gleichmässig um 10° verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 50° gemessen. Wegen einer kleinen Schwankung in der Temperatur des Thermostaten sind leider die Versuchsreihen bei 30° und 50° weniger genau als die der Tabelle 1.

Die Ergebnisse sind in der nebenstehenden Tabelle 3 enthalten. Die Überschriften haben dieselbe Bedeutung wie oben. Die Konzentration der Lösung war in allen sechs Fällen dieselbe, nämlich 0·1-normal bezüglich jedes der drei reagierenden Stoffe.

6. Erörterung der Versuchsergebnisse über den Einfluss der Temperatur.

Wie zuerst von van't Hoff[1]) gezeigt wurde, folgt aus den Gesetzen der Thermodynamik, dass die folgende Beziehung gelten muss zwischen der absoluten Temperatur T, der Wärmetönung q der Reaktion und den Geschwindigkeitskonstanten K' und K'' der beiden entgegengesetzten Reaktionen, welche miteinander im Gleichgewicht betrachtet werden:

$$\frac{d \ln K'}{d T} - \frac{d \ln K''}{d T} = \frac{q}{2 T^2}.$$

Van't Hoff fügt hinzu, dass, obschon diese Gleichung nicht die gesuchte Beziehung zwischen Temperatur und den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen giebt, dennoch offenbar diese Beziehung die folgende Form hat:

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{A}{T^2} + B.$$

[1]) Études de dynamique chimique p. 115.

Tabelle 3.

Versuchsreihe Nr.	Temp.	t	x_1	x_2	x	$A-x$	$10^6 C_3$	$10^7 C_3$
10	0°	5	0·20	0·15	0·18	24·73	56·0	21·0
		20	0·70	0·62	0·65	24·25	54·0	21·5
		40	1·38	1·32	1·35	23·55	57·4	23·4
		100	2·95	2·98	2·96	21·94	53·9	22·9
		195	4·81	4·97	4·90	20·00	50·9	22·7
11	10°	5	0·58	0·55	0·57	24·33	188	76·2
		20	1·70	1·72	1·70	23·20	148	61
		50	3·60	3·70	3·65	21·25	138	60
		100	6·34	6·17	6·25	18·65	134	63
		160	8·37	8·40	8·38	16·52	126	64
		250	10·52	10·47	10·50	14·40	117	64
2	20°	siehe Tabelle 1.						
12	30°	5	2·45	2·35	2·40	22·50	856	357
		10	4·50	4·55	4·52	20·38	891	387
		18	6·70	6·72	6·70	18·20	821	390
		32	9·52	9·50	9·50	15·40	774	406
		55	12·07	12·05	12·06	12·84	703	404
		95	14·65	14·70	14·68	10·22	606	418
13	40°	5	5·30	5·15	5·22	19·68	2130	971
		9	7·57	7·61	7·59	17·31	1950	954
		16	10·50	10·42	10·46	14·44	1810	992
		30	13·40	13·59	13·50	11·40	1580	1010
		50	15·65	15·60	15·62	9·28	1350	994
		80	17·48	17·50	17·49	7·41	1180	1030
14	50°	1	2·55	2·40	2·48	22·42	4440	1970
		3	6·18	6·25	6·22	18·68	4480	2050
		6	9·55	9·38	9·46	15·44	4100	2140
		11	12·62	12·65	12·64	12·26	3760	2290
		20	15·38	15·42	15·40	9·50	3250	2370
		30	17·00	16·97	16·98	7·92	2150	2390

Es kann ausserdem bemerkt werden, dass in dieser Gleichung A eine Grösse ist, welche wie q in der vorhergehenden Gleichung sich wahrscheinlich im allgemeinen nur wenig mit der Temperatur ändert, und dass B eine Grösse ist, welche stets denselben numerischen Wert haben muss für die beiden entgegengesetzten Reaktionen bei jeder Temperatur, bei welcher dieselben verglichen werden mögen, da nur in diesem Falle dieses Glied in der vorangehenden Gleichgewichtsgleichung verschwinden würde. Dieser Umstand bezüglich der Grösse B macht es wahrscheinlich, dass ihr Wert null ist. Jedenfalls ist dies die einfachste Annahme, die man darüber machen kann, und die einzige, deren Gültigkeit man natürlich zunächst durch Vergleich mit den Thatsachen prüft. Integrieren wir also die Differentialgleichung zwischen den Grenzen T_1 und T_2 und den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten K_1 und K_2 unter der Annahme, dass $B = 0$ ist und A sich nicht mit der

Temperatur ändert, so erhalten wir:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = A \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}.$$

Nun ist von Arrhenius[1]) gezeigt worden, dass diese Gleichung thatsächlich die Beziehung zwischen Temperatur und Geschwindigkeitskonstante bei fünf verschiedenen Reaktionen befriedigend darstellt. Bei zwei anderen Reaktionen wurden beträchtliche Abweichungen von der Formel gefunden, aber diese wurden Versuchsfehlern bei den angewandten hohen Temperaturen zugeschrieben.

Um zu bestimmen, wie unsere Resultate mit dieser Formel übereinstimmen, haben wir die Quotienten $K_1 : K_2$ der Mittelwerte von C_3 für jedes Paar aufeinanderfolgender Temperaturen und aus diesen Quotienten die Konstante A in obiger Gleichung berechnet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Versuchsreihe Nr.	Temperatur	$10^7 C_3$ oder K	$K_1 : K_2$	A
10	0	22·7		
			2·75	7820
11	10	62·4		
			2·68	8180
12	20	167		
			2·36	7620
13	30	394		
			2·52	8760
14	40	992		
			2·22	8070
15	50	2200		

Man kann sehen, dass die Werte von A nur unregelmässige und keine fortschreitende Veränderungen zeigen, und dass daher die Gleichung innerhalb der Versuchsfehler richtig ist. Es ist zu erwähnen, dass die einfachere Gleichung

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = B(T_1 - T_2),$$

(B eine Konstante), welche der von Berthelot bei seinen Esterbildungsversuchen angewandten Beziehung $K = ab^t$ entspricht, die Versuchsergebnisse weniger befriedigend ausdrücken würde; diese Gleichung würde fordern, dass die Werte der Quotienten $K_1 : K_2$ bei allen Temperaten konstant wären, anstatt nach der vorhergehenden Gleichung mit steigender Temperatur langsam abzunehmen, was auch thatsächlich stattfindet.

---

[1]) Vergl. Arrhenius, Diese Zeitschr. 4, 226.

Eine andere wichtige Folgerung, zu welcher das Studium des Temperatureinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit geführt hat, ist die, dass Temperaturzunahme sichtlich alle chemischen Veränderungen in ungefähr demselben Verhältnis beschleunigt. Die Werte des Quotienten $K_1 : K_2$ sind also mit anderen Worten für gleiche Temperaturdifferenzen für alle die verschiedenen untersuchten Reaktionen von derselben Grössenordnung, obschon der Charakter dieser Reaktionen so verschieden wie möglich ist. Für ein Temperaturintervall von zehn Graden ist der durchschnittliche Wert von $K_1 : K_2$ ungefähr 2·8, die einzelnen Werte[1]) schwanken zwischen 2·0 und 3·6.

Wir wünschen nur darauf hinzuweisen, dass die hier betrachtete Reaktion ein neues Beispiel für diesen Satz ist, da die Werte des Quotienten $K_1 : K_2$ für die beiden niedrigeren Temperaturintervalle ungefähr bei 2·7 liegen.

7. Zusammenfassung.

Diese Untersuchung hat bewiesen, dass die Reaktion zwischen Ferrochlorid, Kaliumchlorat und Salzsäure eine der dritten Ordnung ist, da ihre Geschwindigkeit der Konzentration jedes der drei Stoffe direkt proportional ist. Dieser Schluss stützt sich nicht nur auf eine Betrachtung der Konstantenveränderungen innerhalb einer individuellen Versuchsreihe, sondern auch auf die viel zuverlässigere Vergleichung der Konstanten verschiedener Versuchsreihen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen.

Es wurde ferner dargelegt, dass der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit ausgedrückt wird durch van't Hoffs theoretische Gleichung:

$$\frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_1}{K_2} = A. \quad (A \text{ ist eine Konstante})$$

Die Anwendbarkeit dieser Formel auf verschiedene Reaktionen ist bereits von Arrhenius gezeigt worden. Schliesslich haben unsere Versuche diese Reaktion als eine neue Bestätigung des empirischen Satzes erwiesen, dass der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit aller Reaktionen von derselben Grössenordnung ist.

[1]) Eine Zusammenstellung der Ergebnisse siehe van't Hoff-Cohen, Studien zur chem. Dynamik. S. 129.

Boston, Mass. Institute of Technology.

Notiz über Poyntings Theorem.

Von

P. S. Wedell-Wedellsborg.

Ich werde hier versuchen, mit Hilfe des Theorems von Poynting (Phil. Trans. **2**, 343. 1884) zu beweisen, dass die Maxwellschen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes nur im Äther gelten, während sie im Innern der Konduktoren und der Moleküle keine Bedeutung haben.

Ich nehme folgenden einfachen Fall an: Es ruht ein langer stromdurchflossener cylindrischer Leiter allein im Raume. Grenzen wir in seinem elektromagnetischen Felde durch eine geschlossene Fläche S ein Gebiet A ab, so dass A ganz ausserhalb des Leiters liegt, dann sagt das Theorem von Poynting, dass der Zuwachs der Feldenergie im Gebiet A sich durch die Begrenzungsfläche S desselben bewegt, und zwar bewegt sich in der Zeiteinheit durch jedes Flächenelement dS die Energiemenge:

$$\frac{1}{4\pi}\cdot E\cdot H \sin\theta\cdot(Ll+Mm+Nn)\,dS,$$

wo die Buchstaben dieselben Bedeutungen haben, wie in der citierten Abhandlung Poyntings.

Es ist also:

E = „the Electromotive Intensity", d. h. die Kraft, welche in einem beliebigen Punkte auf die positive Elektrizitätsmenge Eins wirken würde (l. c. S. 348);

H = „the Magnetic Intensity" (Feldintensität);

θ = Winkel zwischen E und H;

$Ll + Mm + Nn$ = Kosinus des Winkels zwischen der äusseren Normale zu S und der Normale zur Ebene von E und H in bestimmtem Sinne genommen.

Die Komponente von E, welche parallel der Leiteraxe ist, nennen wir E_p und bestimmen ihr Zeichen so, dass sie positiv ist, wenn sie die Richtung des positiven Stromes hat.

H nennen wir positiv, so lange der Strom positiv ist, d. h. nach der positiven Richtung der Cylinderaxe fliesst.

Wenn die Stromstärke im Leiter steigt, dann ist E_p im Gebiet A negativ — wenn die Stromstärke sinkt, ist E_p positiv — und wenn der Strom stationär ist, dann ist E_p im Äther in der Nähe des Leiters gleich null, denn bekanntlich haben die beim Schliessen und Öffnen des Stromes induzierten elektromotorischen Kräfte entgegengesetzte Zeichen.

Während nun E_p das Zeichen wechselt, bleibt das Zeichen der magnetischen Kraft H konstant, so lange der Strom nicht durch Null geht. Folglich wechselt das Produkt $E_p H$ das Zeichen, wenn die Stromstärke vom Steigen ins Sinken übergeht.

Zufolge des Poyntingschen Theorems ist der Energiefluss senkrecht zum Leiter proportional dem Produkt $E_p . H$ und wird also gleich null, wenn der Strom stationär ist.

Poynting selbst kommt zu dem entgegengesetzten Resultat, indem er sein Theorem auf das Innere des Leiters anwendet.

Hieraus muss man schliessen, dass die Poyntingsche Formel und mit ihr die Maxwellschen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes für das Innere der Konduktoren keine Gültigkeit haben. Dagegen bestätigt die Erfahrung die Poyntingsche Formel, wenn man sie auf ein Gebiet des freien Äthers anwendet.

Wenn man die Hypothese macht, dass die Energie der Schliessungsinduktion gleich ist der Energie der Öffnungsinduktion, dann kommt man zu einem interessanten Schluss: Betrachten wir nämlich die einfachsten elektrischen Schwingungen in einem absoluten Leiter, der sich allein isoliert im Raume befindet, dann teilt sich die Schwingung in vier Stadien: im ersten Moment ist die Stromstärke überall im Leiter null; im ersten Stadium steigt die positive Stromstärke und sinkt im zweiten bis null; im dritten Stadium steigt die negative Stromstärke und sinkt im vierten bis null. Die magnetische Feldintensität ist im ersten und zweiten Stadium positiv, im dritten und vierten negativ. Folglich strömt die Energie im ersten und dritten Stadium in den Äther hinaus, im zweiten und vierten nach dem Leiter zurück. Wenn also der zurückgehende Energiefluss gleich ist dem auswärtsgehenden, dann kann keine Dämpfung der Schwingungen eintreten, wenn keine anderen Körper sich im Raume befinden.

In der Theorie der Hertzschen Resonatoren beweist man allerdings, dass eine Dämpfung auf jeden Fall eintreten muss — man geht aber von den allgemeinen Maxwellschen Gleichungen aus, und diese basieren auf der Hypothese, dass die Materie kontinuierlich ist und kontinuierlich in den Äther übergeht. — Wenn wir aber dieser Hypothese nicht beistimmen, dann brauchen wir uns auch nicht um die Resultate

jener Theorie zu kümmern — um so mehr, als wir bewiesen haben, dass jene Hypothese zu dem falschen Schluss führt, dass die allgemeinen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes auf das Innere der Konduktoren anwendbar sind.

Es liegen also weder Thatsachen noch Theorien vor, die beweisen könnten, dass eine Dämpfung der elektrischen Schwingungen eines absoluten Leiters notwendig eintreten muss, ob der Leiter sich allein im Raume befindet oder nicht.

Ostwald hat, durch energetische Betrachtungen geleitet, den Schluss gezogen, dass ein Körper wahrscheinlich keine Energie durch Strahlung gegen den leeren Raum verliert.

Ostwald kommt dadurch zu einer möglichen Erklärung der Erhaltung der Sonnenenergie, indem er annimmt, dass die Sonne bei weitem nicht so viel Energie durch Strahlung verliert, wie sie thun würde, wenn sie nach allen Richtungen des Raumes ebensoviel Energie verlöre, wie in der Richtung der kältesten Körper.

Nach Ostwald wird sich also der kälteste aller Körper nicht weiter durch Strahlung allein abkühlen können, wie entfernt er sich auch von andern Körpern befinden möge.

Diese Schlüsse Ostwalds werden durch obige Betrachtungen illustriert, wenn man annimmt, dass ein leuchtendes Molekel sich genau so verhält, wie ein Stück von einem absoluten Leiter, dessen elektrische Masse in Schwingungen begriffen ist. Man muss gleichzeitig annehmen, dass die elektrische Schwingungsenergie des Molekels seine aktuelle Wärme ausmacht. — Die Wärme hat also nichts mit der Bewegung des Molekels zu thun. (Vgl. meine Abhandlung „J. Thomsens Dualismus der chemischen Masse etc.“ Höst, Kopenhagen 1897.)

Ueber die Schmelzpunkte einiger organischer Verbindungen.

Von

B. v. Schneider.

(Zweite Mitteilung.)

Seit meiner letzten Arbeit über diesen Gegenstand[1]) habe ich mehrfach Gelegenheit gehabt, zu bemerken, mit welchem Mangel an Genauigkeit derartige Untersuchungen häufig ausgeführt werden. Eine von den wenigen Ausnahmen bildet die Arbeit von Landolt, welche in dieser Zeitschrift vor mehreren Jahren erschienen ist[2]). Da ich mit wenigen Einschränkungen zu denselben Schlussfolgerungen wie Landolt gelangt bin, will ich dieselben gleich hier angeben, zumal mir dieselben als nützliches Beweismaterial auch ferner dienen werden. Landolt sagt: „1. Die Methode des Schmelzens oder Erstarrenlassens grösserer Mengen Substanz liefert stets sehr übereinstimmende Zahlen, und sie muss als die einzige bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führt. Hierfür ist aber stets die Anwendung von mindestens 20 g des Körpers nötig; bei Benutzung grösserer Quantitäten lässt sich im allgemeinen leichter die Temperatur der Erstarrung, als diejenige der Schmelzung ermitteln. 2. Die Schmelzpunktsbestimmungen mittels der Kapillarröhrchen verschiedener Form können untereinander erheblich abweichen; bisweilen fallen dieselben mit dem richtigen Werte überein, meist aber sind die erhaltenen Resultate zu hoch, namentlich bei Anwendung enger Röhrchen."

Wenn ich diese Schlussfolgerungen bei Schmelzpunktsbestimmungen niedrig schmelzender Körper, d. h. beinahe ausnahmslos solcher, die bei 0° noch flüssig blieben, anwendete, so wurden dieselben etwas modifiziert, indem sich herausstellte, dass 1. eine für alle praktischen Zwecke genügende Genauigkeit[3]) der Übereinstimmung auf 0·1—0·2°

---

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 1 (1895). [2]) **4**, 371.

[3]) Um nur beiläufig anzudeuten, in welcher Weise häufig Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt werden, möge es genügen, auf die in der Litteratur zahlreich verbreiteten Fälle hinzuweisen, in denen angeführt wird, dass der oder

sich schon bei Anwendung von 13—15 ccm der Flüssigkeiten erreichen liess, und 2. die Kapillarröhrchenmethode absolut nicht gegen die Anwendung weiter (2—3 cm) Röhren, mit tief in der Flüssigkeit eingetauchtem Thermometer, umgeben von einem Rührer, in Bezug auf Genauigkeit sich messen kann.

Ehe ich mich nun näher mit einer Kritik einiger Abhandlungen befasse, die in den letzten Jahren erschienen sind, möchte ich nochmals bemerken, dass ich unbedingt an meiner Korrektionsmethode für den herausragenden Faden festhalte [1]); dieselbe hat sich bei meinen jüngsten Versuchen wiederum bewährt, ausserdem werde ich in nächster Zeit Gelegenheit haben, ihre Richtigkeit durch vergleichende Schmelzpunktsbestimmungen nach der thermoelektrischen Methode [2]) nochmals zu beweisen.

Die erste von den oben angedeuteten Abhandlungen ist diejenige, welche von E. Haase vor drei Jahren in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht wurde. Der Verfasser giebt in dieser Arbeit eine Reihe von Schmelzpunktsbestimmungen, meistens organischer Körper, an, bei deren Ausführung er sich eines Luftthermometers als Messinstrument, eines Gemenges von Kohlensäure und Äther als Kühlflüssigkeit, und enger Kapillarröhren als Behälter für die zu untersuchenden Substanzen bediente. Gegen das Ende dieser Abhandlung bemerkt der Verfasser hinsichtlich einiger Körper, die er bei der tiefsten Temperatur, die ihm zur Verfügung stand, nicht zum Erstarren bringen konnte, folgendes: „Gallertartig durchscheinend wurden auch Anisol und Phenetol; dagegen blieben bei —75° unverändert:

Äthylchlorid C_2H_5Cl.
Äthylidenchlorid $C_2H_4Cl_2$.
Äthylidenchlorobromid C_2H_4ClBr.
Methylbromid CH_3Br.
Trimethylenbromid $C_3H_6Br_2$.
Kohlenoxychlorid $COCl_2$.
Siliciumchlorid $SiCl_4$.
Einfach: Chlorschwefel S_2Cl_2.

---

jener Körper „um 0°, circa 0°, oder unter 0° schmilzt"; derartige Angaben finden sich nicht nur in der älteren Litteratur, wie z. B. die von Linnemann, A. **160**, 228, dass Buttersäure zwischen —2 und +2° schmilzt, während der Erstarrungspunkt bei —19° liegen soll, sondern auch in der neueren, wie die von Hofmann, Ber. **22**, 705, dass Diäthylamin zwischen —40 und —50° schmilzt.

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 1 (1895).

[2]) Siehe Holborn und Wien: „Über die Messung tiefer Temperaturen". Sitz.-Ber. der kgl. preuss. Akad. der Wiss. **30** (1896).

Der Gefrierpunkt aller dieser Stoffe liegt also wahrscheinlich unter — 75°. Doch ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass einzelne der Stoffe vielleicht Überschmelzung zeigten und daher, einmal erstarrt, vielleicht auch erst oberhalb — 75° schmelzen könnten.“

Diese Vermutungen habe ich vollauf bestätigen können, da ich konstatiert habe, dass:

1. Anisol bei — 37·8°,
2. Phenetol bei — 33·5°,
3. Äthylchlorid bei — 142·5°,
4. Äthylidenchlorid bei — 101·5° schmilzt.

Die beiden ersten Zahlen verstehen sich unter Hinzurechnung der Korrektion für den herausragenden Faden; die anderen Bestimmungen geschahen mit Hilfe flüssiger Luft und nach der thermoelektrischen Methode, auf die ich später zurückkommen werde.

Die anderen, vorhin genannten Bestimmungen des Verfassers habe ich nicht selbst wiederholt; seine ersten Messungen auf Seite 1053 allerdings zum Teil, und zwar hat sich auch hier eine von Landolts Schlussfolgerungen bewährt, indem sich herausstellte, dass die Resultate bei Anwendung von Kapillarröhren manchmal richtig, häufig aber zu hoch oder zu niedrig ausfielen [1]). Zum Vergleich stelle ich des Verfassers und meine Zahlen nebeneinander.

Substanz	Schmelzpunkte	
Chlorbenzol	— 44·9°	— 45°
Brombenzol	— 31·1	— 30·5
Jodbenzol	— 29·8	— 28·5
Chlorpikrin	— 64·0	— 69·2
Äthylenchlorid	— 42·0	— 36·0
Benzylchlorid	— 48·0	— 43·2
Benzotrichlorid	— 22·5	— 21·2

Wie aus dieser Reihe ersichtlich, stellen sich mit der Kapillarröhrchenmethode von sieben Fällen fünf zu tief, während einer übereinstimmt und einer viel zu hoch liegt.

Von den sonstigen Messungen des Verfassers habe ich nur noch diejenige des *n*-Äthylbutyrats wiederholt und stimme darin demselben zu, dass dieser Körper bei — 75° allerdings noch nicht erstarrt.

Zum Schluss dieser Kritik möchte ich nur noch bemerken, dass ich eine Berücksichtigung der Landoltschen Abhandlung dem Verfasser bei künftigen Untersuchungen empfehlen würde, desgleichen die

[1]) Natürlich bedeutet „zu hoch“ bei Landolt, auf Temperaturen unter 0° bezogen, zu tief und umgekehrt.

bekannte Thatsache, dass die meisten Flüssigkeiten, wenn man sie ohne Erschütterung abkühlt, sich sehr leicht nicht zum Erstarren bringen lassen, und endlich, dass das Gefäss seines Luftthermometers für genaue Bestimmungen viel zu klein war [1]).

L. Henry hat vor einigen Jahren die Vermutung ausgesprochen, dass auch die Ester der Oxalsäurereihe ähnlich wie diese Säuren selbst eine Gesetzmässigkeit zeigen würden, derart, dass ihre Schmelzpunkte abwechselnd steigen und fallen würden, je nachdem die Kohlenstoffatomzahl der betreffenden Verbindungen eine gerade oder ungerade sei [2]). Diese Vermutung habe ich durchaus bestätigen können und zwar sowohl für die Methylester, wie die Äthylester. Im folgenden gebe ich die gefundenen Resultate (unter Einschaltung der früher beobachteten Zahlen) wieder, die sich natürlich unter Hinzurechnung der Korrektion für den herausragenden Faden verstehen.

Substanz	Schmelzpunkt
Oxalsäuredimethylester [3])	+ 50 — 51°
Malonsäuredimethylester	unter — 80
Bernsteinsäuredimethylester [4])	+ 20
Brenzweinsäuredimethylester	unter — 80·0
Oxalsäurediäthylester	— 41
Malonsäurediäthylester	— 49·8
Bernsteinsäurediäthylester	— 20·8
Brenzweinsäurediäthylester	unter — 80·0

Leider standen mir nicht die Ester der normalen Brenzweinsäure, sondern die der gewöhnlichen

$$CH_3.CH\begin{cases}CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{cases}$$

zu Gebote; hierdurch wird der Eindruck der Gesetzmässigkeit wenigstens in der Äthylreihe etwas gestört; auch war eine völlig genaue Bestimmung der Schmelzpunkte dieser beiden Ester und des malonsauren Dimethylesters nicht angänglich, da dieselben nicht krystallinisch, sondern glasartig erstarrten; es konnte also nur die obere Grenze angegeben werden, bei welcher sie noch gerade flüssig waren.

Ich möchte hier auf noch eine Eigentümlichkeit der Schmelzpunkte der Oxalsäurereihe aufmerksam machen [5]). Wenn man nämlich denjenigen der Oxalsäure mit denen ihrer Homologen vergleicht, so erkennt

---

[1]) Siehe Holborns und Wiens Abhandlung.

[2]) Compt. rend. **100**, 60.

[3]) Kopp, J. (1855); Regnault, J. (1862).

[4]) Fehling, A. **49**.

[5]) L. Henry, Compt. rend. **100**, 943.

man, dass beim Übergang einer Säure mit ungerader Kohlenstoffatomzahl, wie der Malonsäure, in die nächst höhere mit gerader Kohlenstoffatomzahl, also der Bernsteinsäure, sich der Schmelzpunkt um 48° erhöht; dagegen zeigt die Reihe der Säuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl eine Schmelzpunktserniedrigung von 32°; beinahe denselben Wert weisen die Säuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl auf:

Substanz	Schmelzpunkt	Differenz
Oxalsäure	+ 212°	
Malonsäure	+ 132	48° (Malonsäure–Bernsteinsäure)
Bernsteinsäure	+ 180	
Brenzweinsäure	+ 97·5	50·5 (Brenzweinsäure–Adipinsäure)
Adipinsäure	+ 148	

Säuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl.

Substanz	Differenz	Schmelzpunkt	Differenz
Oxalsäure		+ 212°	32° (Oxalsäure–Bernsteinsäure)
Bernsteinsäure	32° (Bernsteinsäure–Adipinsäure)	+ 180	
Adipinsäure		+ 148	

Säuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl:

Substanz	Schmelzpunkt	Differenz
Malonsäure	+ 132°	34·5°
Brenzweinsäure	+ 97·5	

Mit der Adipinsäure hört allerdings diese Regelmässigkeit auf, und beide Reihen streben einem gemeinsamen mittleren Werte zu.

Wenn man nun diese Gesetzmässigkeit auch auf die Ester obiger Säuren anwenden würde, so wäre es leicht, die Schmelzpunkte der normalen Brenzweinsäure- und Adipinsäureester zu berechnen; angesichts der seitherigen grossen Unsicherheit derartiger Berechnungen ziehe ich indessen vor, zuerst dieser Frage experimentell näher zu treten, und behalte ich mir diese Untersuchung für die nächste Zeit vor.

L. Henry[1]) hat ferner die Schmelzpunkte der Essigsäure und ihres Amids mit denen der Chloressigsäuren und deren Amide verglichen; er konstatiert dabei eine abwechselnde Zu- und Abnahme der Schmelzpunkte, wie man aus folgender Zusammenstellung erkennen kann:

Substanz		Schmelzpunkt
Essigsäure		+ 16·5°
„	Amid	+ 82
Monochloressigsäure		+ 62—63
„	Amid	+ 119
Dichloressigsäure		+ 12·5
„	Amid	+ 96—98
Trichloressigsäure		+ 58·5
„	Amid	+ 135—136

[1]) Compt. rend. **101**, 250.

Etwas ähnliche Verhältnisse findet man auch beim Vergleich der Essigsäure mit ihren Bromderivaten:

Substanz	Schmelzpunkt
Essigsäure	+ 16·5°
Monobromessigsäure[1]	+ 50—51
Dibromessigsäure[2]	+ 45—50
Tribromessigsäure[3]	+ 135

Ähnliches wird sich auch bei den Amiden finden lassen.

Jungfleisch[4]) fand, dass bei der Substitution von Wasserstoff durch Chlor, besonders beim Benzol, der Schmelzpunkt abwechselnd erhöht und erniedrigt werde, also ganz analog wie vorhin bei den Essigsäurederivaten.

Seit seinen Bestimmungen sind indessen einige seiner Angaben berichtigt worden; zum Vergleich stelle ich die älteren und neueren Daten nebeneinander:

	Jungfleisch's Reihe		Neuere Angaben	
C_6H_6	+ 3°		+ 4·45°[5])	
C_6H_5Cl		— 40°		— 45°[6])
p-$C_6H_4Cl_2$	+ 53		+ 53	
1.2.4.$C_6H_3Cl_3$		+ 17		+ 16[7])
1.2.4.5.$C_6H_2Cl_4$	+ 139		+ 139	
C_6HCl_5		+ 86		+ 86
C_6Cl_6	+ 226		+ 226	

Analoge Verhältnisse habe ich beim Toluol und seinen Chlorderivaten gefunden:

Substanz	Schmelzpunkt	
Toluol	— 102°[8])	
Benzylchlorid		— 43·2°
Benzalchlorid	— 16·1	
Benzotrichlorid		— 21·2

Ehe ich auf eine zusammenhängende Schilderung meiner letzten Resultate eingehe, möchte ich noch einige Bemerkungen über zwei Abhandlungen machen, die in letzter Zeit erschienen sind; ich meine die Arbeiten von G. Massol[9]) und von J. Dewar[10]).

---

[1]) Kaehler, Monatshefte für Chemie **2**, 559.
[2]) Schäffer, Ber. **4**, 368.
[3]) Gal. A. **129**, 56.
[4]) Compt. rend. **62**, 635. [5]) Regnanlt, J. 1863.
[6]) Diese Zeitschr. **19**, 1 (1895).
[7]) Beilstein und Kurbatow, A. **192**, 229.
[8]) Holborn und Wien.
[9]) Bull. soc. chim. **13**, 758 u. 865.
[10]) Royal Inst. 19. Januar 1894.

Der erstere hat eine Reihe von Schmelzpunktsbestimmungen der Fettsäuren vorgenommen, wobei ich aber genaue Angaben bezüglich der Art des Verfahrens vermisse, sowie über die angewandten Thermometer; von einer Korrektion für den herausragenden Faden ist nirgends die Rede, auch wurde anscheinend gar kein Rührer angewendet, denn auf Seite 759 ist hinsichtlich der normalen Valeriansäure angegeben: „Dans une première opération cet acide a dû être refroidi à — 95°; par agitation et frottement du thermomètre (sic) contre les parois du tube, il s'est tout à coup solidifié en une masse très dure“; wie unzweckmässig, nicht einen Rührer anzuwenden! Da erkläre ich mir auch vollkommen, wie derselbe für die Propionsäure einen so niedrigen Schmelzpunkt gefunden hat, der von älteren und neueren Angaben durchaus abweicht, nämlich — 36°; Petterson[1]) giebt — 23 bis 24° an und sagt, dass sie in filzigen Nadeln erstarrt; ich habe — 22° gefunden, auch bemerkt, dass dieselbe bis — 40° sich überkühlen lässt und in Nadeln erstarrt. Bei der Buttersäure hat der Verfasser ganz offenbar sich nicht um die Korrektion für den herausragenden Faden gekümmert, denn er giebt — 4° an; ich habe — 5·7° beobachtet, woraus sich unter Hinzurechnung der Korrektion — 7·9° berechnet..

Dewar hat während seiner Untersuchungen über flüssige Luft auch einige Schmelzpunktsbestimmungen organischer Körper vorgenommen. Er sagt: Organische Körper, die erst bei niedrigen Temperaturen erstarren, können in zwei Klassen eingeteilt werden: in die krystallinisch und in die glasartig erstarrenden; so erstarren z. B. krystallinisch: Schwefelkohlenstoff[2]), Tetrachlorkohlenstoff, Methylalkohol, Amylenhydrat; dagegen glasartig: Äthylalkohol, Amylalkohol, Terpentinöl, Äthylnitrat, Chinolin, Pikolin. In Bezug auf diese letzten Angaben vermute ich, dass entweder Dewar keine reinen Substanzen vor sich hatte, oder dass sonst bei den Versuchen wichtiges unterlassen wurde, z. B. die Anwendung eines Rührers, da ich konstatiert habe, dass reines französisches Terpentinöl, kein Gemisch etwa von rechts- und linksdrehendem, bei 157—158° siedend, bei — 65° leicht in Krystallen erstarrte; ferner erhielt ich bei Äthylnitrat mit Hilfe flüssiger Luft auch Krystalle, die bei — 112° schmolzen; auch habe ich schon vor einiger Zeit eine Schmelzpunktsbestimmung des Chinolins gemacht und erhielt damals — 19·5°[3]).

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **24**, 295.

[2]) Bei — 112·8° nach Holborn und Wien.

[3]) Eine geringe Abweichung von dieser Zahl wäre nicht ausgeschlossen, da die damalige Bestimmung im Pictetschen Laboratorium mit etwas mangelhaften

Was das Pikolin anbetrifft, weiss ich nicht, welches von den dreien gemeint ist. Die einfache Thatsache, dass manche organische Körper glasartig, manche krystallinisch erstarren, habe ich auch häufig beobachtet.

Hinsichtlich der mehrfach erwähnten thermoelektrischen Messmethode möchte ich bemerken, dass dieselbe der von Holborn und Wien[1]) angewendeten entsprach, indem ich die Lötstelle des Thermoelements, Konstantan-Eisen, in der zu prüfenden Substanz unter gleichzeitiger Anwendung eines Rührers einfrieren liess, während von aussen durch flüssige Luft stark gekühlt wurde; die beiden Lötstellen mit Kupfer waren durch Glasröhren geführt, die durch Eis auf 0° abgekühlt waren, und die Drahtenden mit einem auf Grund der Versuche und Berechnungen von Holborn und Wien besonders konstruierten d'Arsonvalschen Galvanometer[2]) verbunden. Die Beobachtung geschah in der Weise, dass man die einmal festgewordene Flüssigkeit sich allmählich erwärmen liess und unter Bethätigung des Rührers das Konstantwerden der Temperatur während des Schmelzens beobachtete.

Natürlich war die Anwendung irgend welcher Korrektion bei dieser Methode nicht erforderlich, da die Lötstelle Konstantan-Eisen vollständig in der betreffenden Flüssigkeit eintauchte, und ausserdem ein Teil des darüber befindlichen Drahtes.

Ich halte es nun für zweckmässig, eine Übersicht meiner vorletzten und letzten Resultate zu geben, und dann die betreffenden Daten behufs Prüfung der vorhandenen Regelmässigkeiten zu gruppieren, so weit dieses nicht schon geschehen ist.

Substanz	n	t	t	korr. Schmelzp.
Oxalsäurediäthylester	58·7	— 37·3°	+ 26°	— 41[3])
Äthylenchlorid	63·5	— 32·5	+ 23	— 36
Äthylenchlorobromid	82·6	— 13·4	+ 25	— 16·6
Äthylenchlorojodid	83·6	— 12·4	+ 26	— 15·6
Chlorbenzol	54·5	— 41·5	+ 23	— 45
Brombenzol	69	— 27	+ 24	— 30·5
Jodbenzol	71	— 25	+ 24	— 28·5
Benzonitril	86	— 10	+ 24	— 12·9
Diäthylanilin	60·8	— 35·2	+ 25	— 38·8
p-Phenitidin	100·5	+ 4·5	+ 25	+ 2·4

Thermometern vorgenommen wurde; an der Thatsache der Krystallbildung ändert das aber nichts.

[1]) Sitzungs-Ber. der kgl. Preuss. Akademie **30** (1896).

[2]) Dieselben werden von Keiser & Schmidt in Berlin geliefert.

[3]) Ein Druckfehler in meiner letzten Abhandlung gab — 47° an.

Substanz	n	t	t'	korr. Schmelzp.
o-Nitrotoluol	84·3	— 11·7	+ 25	— 14·8°
Anisol	61·8	— 34·2	+ 25	— 37·8
Äthylsenföl	92·7	— 3·3	+ 25	— 5·9
Chlorpikrin	29·5	— 66·5	+ 27	— 69·2
Salicylsaures Äthyl	99·5	+ 3·5	+ 25	+ 1·3

Substanzen, die damals nicht zum Erstarren gebracht werden konnten.

Allylsenföl bei — 78° noch flüssig
Äthylnitrat „ „ „ „
Äthylbutyrat „ „ „
Äthylidenchlorid „ „ „

Neue Bestimmungen nach der thermoelektrischen Methode.

a. **Substanzen, die unter — 80° glasartig erstarrten.**

Brenzweinsaures Dimethyl
Brenzweinsaures Diäthyl
Malonsaures Dimethyl
Äthylbutyrat
Allylsenföl
Methylanilin
Äthylanilin.

b. **Substanzen, welche krystallinisch erstarrten.**

	Schmelzpunkt
Äthylchlorid	— 142·5°
Äthylbromid	— 125·5 [1]
Äthyljodid	— 118
Äthylidenchlorid	— 101·5
Äthylnitrat	— 112
Propionitril	— 103·5

Bestimmungen nach der gewöhnlichen Methode, wie oben.

Substanz	n	t	t'	korr. Schmelzpunkt
Malonsaures Diäthyl	49·5	— 46·5°	+ 20°	— 49·8°
Bernsteinsaures Diäthyl	78·2	— 17·8	+ 20	— 20·8
Benzycyanid	74·5	— 21·5	+ 21	— 24·6
Salicylsaures Methyl	90	— 6	+ 20	— 8·3
Phenetol	65·8	— 30·2	+ 20	— 33·5
Buttersäure	90·3	— 5·7	+ 19	— 7·9
Propionsäure	77	— 19	+ 20	— 22
Benzylchlorid	56	— 40	+ 18	— 43·2

[1]) Holborn und Wien geben — 129·5° an; indessen vermute ich, dass ihr Produkt nicht ganz rein war; für das meinige kann ich durch eigne Untersuchung einstehen.

Substanz	n	t	t'	korr. Schmelzpunkt
Benzalchlorid	82·5	— 13·5	+ 18	— 16·1°
Benzotrichlorid	77·5	— 18·5	+ 17	— 21·2
Phenylsenföl	77·7	— 18·3	+ 16	— 21
o-Anisidin	102·3	+ 6·3	+ 17	+ 5·2
Acetonitril	55	— 41	+ 21	— 44·4

Eine genaue Bestimmung der in der Rubrik a. genannten Körper ist vor der Hand nicht möglich, da dieselben unter — 80° glasartig erstarrten, so dass ein fester Übergangspunkt aus dem einen in den anderen Aggregatzustand nicht angegeben werden konnte.

Bezüglich einiger Körper, nämlich: der Propionsäure, des Benzylchlorids, Benzalchlorids und Benzotrichlorids habe ich früher[1]) etwas abweichende Zahlen erhalten, indessen lag dieses an dem beim Chinolin angegebenen Grunde, sowie vielleicht an Unvollkommenheiten der Beobachtungsmethode; ich behalte mir also vor, auch die übrigen damals gemachten Messungen nachzuprüfen.

Es wird vielleicht auffallen, dass bei den neuesten Bestimmungen die unter der Rubrik t' angegebene Temperaturenreihe wesentlich niedrigere Zahlen aufweist, wie die früheren Angaben; dieses erklärt sich aber ganz einfach aus dem Umstand, dass meine letzten mit Thermometern ausgeführten Untersuchungen im Winter vorgenommen wurden, zu welcher Zeit die Temperatur in der Umgebung des Hauptthermometers, die von dem Nebenthermometer t' angezeigt wurde[2]), wesentlich niedriger war, als im Sommer, zu welcher Zeit die früheren Bestimmungen gemacht wurden; wie aus beiden Rubriken zu erkennen ist, schwankte die von t' angezeigte Temperatur im Sommer von + 23 bis 27°, im Winter von + 16—21°; der Anwendung der Korrektionsformel:

$$t_c = t + n\frac{t - t'}{1000}$$

thut dieser Unterschied selbstverständlich keinen Abbruch.

Wenn man nun, von den Estern der Oxalsäurereihe etc. absehend, die gefundenen Resultate zusammenfasst, so zeigt sich ausnahmslos, wie schon Petersen[3]) nachgewiesen hat, dass die Chlorverbindungen eines und desselben Körpers niedriger zu schmelzen pflegen, wie dessen Bromverbindungen, und diese wieder niedriger, als die Jodverbindungen; ferner, wenn verschiedene Halogene mit einem Körper verbunden sind, dass der Einfluss des Halogens mit dem niedrigeren Atomgewicht überwiegt:

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 1 (1895).
[2]) Diese Zeitschr. **19**, 1 (1896). [3]) Ber. **7**, 59.

Substanz	Schmelzpunkt
Chlorbenzol	— 45°
Brombenzol	— 30·5
Jodbenzol	— 28·5
Chloräthyl	— 142·5
Bromäthyl	— 125·5
Jodäthyl	— 118
Äthylenchlorid	— 36
Äthylenbromid[1])	+ 9·2
Äthylenjodid[2])	+ 81
Äthylenchlorobromid	— 16·6
Äthylenchlorojodid	— 15·6
Äthylenbromojodid[3])	+ 28

Ferner erkennt man leicht, dass die Chlorverbindungen, soweit das dargebotene Material reicht, niedrigere Schmelzpunkte aufweisen, als die entsprechenden Cyanverbindungen:

{Chlorbenzol	— 45°
{Benzonitril	— 12·9
{Benzylchlorid	— 43·2
{Benzylcyanid	— 24·6
{Methylchlorid[4])	?
{Acetonitril	— 44·4
{Äthylchlorid	— 142·5
{Äthylcyanid	— 103·5

Ausserdem zeigt sich der ungeheure Einfluss, den die Symmetrie der Stellung ausübt bei:

Äthylenchlorid	— 36°
Äthylidenchlorid	— 101·5
Dimethylanilin[5])	+ 0·5
Methylanilin	unter — 80
Diäthylanilin	— 38·8
Äthylanilin	unter — 80

Hinsichtlich des Schmelzpunktes homologer Ester, wie des Anisols und des Phenetols, des salicylsauren Methyls und Äthyls, lässt sich, mangels an Material, nicht viel sagen; anders liegt die Sache bei den Senfölen:

Methylsenföl[6])	+ 35°
Äthylsenföl	— 5·9
Phenylsenföl	+ 21
Allylsenföl	unter — 80

[1]) Thorpe, Chem. Soc. **37**.

[2]) Aronstein und Kramps, Ber. **13**, 489.

[3]) Simpson, J. 1874, 326.

[4]) Schmelzpunkt unbekannt, siedet bei — 23·7°.

[5]) Hofmann, Ber. **5**. [6]) Nasini, Skala G. **17**, 70.

Hier liegt offenbar der niedrige Schmelzpunkt des Allylsenföls an dem unsymmetrischen Allylradikal, wie sich das auch sonst in Allylverbindungen kundgiebt. Interessant wäre jedenfalls ein Vergleich der Senföle mit den Isocyansäureestern, da durch den Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff der Schmelzpunkt voraussichtlich sinken würde, ausserdem eine weitere Prüfung der Nitrile der Fettreihe, da bisher nur Acetonitril und Propionitril untersucht wurden. Überhaupt dürfte eine Fortsetzung dieser Untersuchungen noch manches neue zu tage fördern, und behalte ich mir vor, dieses zu thun.

Herrn Prof. Linde möchte ich zum Schluss noch meinen besten Dank sagen für die gütige Überlassung von flüssiger Luft und der Galvanometer für die Messungen; nicht weniger bin ich den Herren Prof. v. Lommel und Landolt für die stetige Förderung meiner Arbeiten zu Dank verpflichtet.

München, Physikal. Institut der Universität,
Januar 1897.

Eine wirksame und bequeme Methode Wasser zu reinigen.

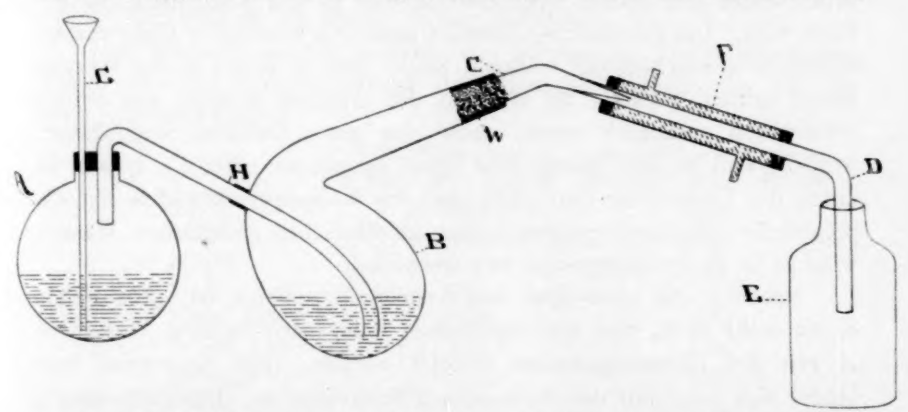
Von

Harry C. Jones und **E. Mackay.**

(Mit 1 Figur im Text.)

Es ist sehr oft notwendig, Wasser, welches reiner ist als gewöhnlich destilliertes, zu erhalten, besonders wo man Leitfähigkeit oder andere physikalisch-chemische Messungen machen will, so dass eine bequeme Methode, es darzustellen, sehr wünschenswert ist. Die hier beschriebene Methode wird als eine sehr einfache gefunden werden.

Gewöhnliches destilliertes Wasser wird mit Kaliumpermanganat und ein wenig Schwefelsäure behandelt, diese Lösung erhitzt und der Dampf in gewöhnliches destilliertes Wasser, welches etwas Kaliumpermanganat und Kalium- oder Natriumhydroxyd enthält, geleitet. Der Dampf aus der zweiten Lösung wird in einem Rohr aus Blockzinn kondensiert. Der gebrauchte Apparat ist in der Figur skizziert. *A* ist eine Kolbenflasche,



welche womöglich aus Jenaer Glas sein sollte und einen Gehalt von fünf bis sechs Liter haben soll. *B* ist eine Retorte von einem Inhalt von ungefähr vier Liter. Die zwei Gefässe *A* und *B* sind durch ein Glasrohr, welches ungefähr 1 cm Durchmesser hat und wie in der Figur gebogen ist, in Verbindung gesetzt. Das Rohr ist an der Stelle *H* mit dünnem Asbestpapier umwickelt. In dieser Weise ist die Retorte, ohne einen Kork zu gebrauchen, an dieser Stelle geschlossen. Ein ziemlich

weites Glasrohr ist, wie in Figur *C* angegeben, ausgezogen und gebogen und teilweise mit Glaswolle gefüllt. Das Ende dieses Rohres ist auch mit Asbestpapier umwickelt und in dem Hals der Retorte fest eingesetzt. Das untere Ende des Rohres wird in das Zinnrohr *D* hineingesteckt, welches mit einem Kühler *F* versehen ist. *E* ist eine Reagensflasche, welche sehr vorsichtig gereinigt werden muss, das reine Wasser aufzunehmen.

Gewöhnliches destilliertes Wasser wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure und etwas Kaliumpermanganat durch das Trichterrohr *G* in die Kolbenflasche *A* gegossen. Während die Lösung kocht, geht der Dampf in die Retorte *B*. Das Gefäss *B* enthält ebenfalls gewöhnlich destilliertes Wasser, welchem etwas Kaliumpermanganat und Kalium- oder Natriumhydroxyd hinzugesetzt wird. Eine kleine Flamme genügt, die Flüssigkeit in *B* zu kochen. Der Dampf von *B* geht durch die Glaswolle *W*, welche etwa übergerissenes Kaliumpermanganat zurückhält, in das Zinnrohr *D*, in welchem es zur Flüssigkeit kondensiert wird und in die Flasche *E* läuft. Wenn man den Apparat zum ersten Mal nach der Reinigung braucht, muss man die folgenden Vorsichtsmassregeln beobachten.

Die Glaswolle *W* soll nur den unteren Teil des Rohres *C* ausfüllen, sonst kann der Fall eintreten, dass eine Spur Alkali aus der Wolle durch den Dampf ausgewaschen und in das Kondensierrohr geleitet wird. Die gebrauchte Glaswolle muss mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gewaschen und während langer Zeit in einem Strom Wasserdampf erhitzt werden. So oft man den Apparat reinigt, was einmal wöchentlich geschehen muss, muss das erste Destillat weggegossen werden, weil es fast immer eine Spur Ammoniak enthält. Dieses ist durch die Einwirkung des Alkali und des Kaliumpermanganats auf die organischen Verunreinigungen in dem gewöhnlichen destillierten Wasser, welches in *B* hineingegossen war, entwickelt.

Nachdem die erste Spur von Ammoniak entfernt ist, geht nichts davon mehr über, weil die organischen Substanzen in dem Wasser in *A* von der Übermangansäure zersetzt werden. Das Ammoniak verbindet sich dann mit der vorhandenen Schwefelsäure. Die Kohlensäure, welche aus *A* austritt, wird in *B* von dem Alkali absorbiert. Die Operation läuft eine Woche ohne Unterbrechung fort.

Mit einem solchen Apparate bekommt man täglich vier bis fünf Liter Wasser. Das Wasser, welches mittels dieser Methode gereinigt ist, hat eine Leitfähigkeit zwischen 1·5 und $2{\cdot}0 \times 10^{-6}$ in Quecksilber-Einheiten.

Chemisches Laboratorium, Johns Hopkins Universität.

Ueber einige ältere Bestimmungen des Gefrierpunktes gesättigter Salzlösungen.

Von

L. C. de Coppet.

Im Jahre 1870, bei Gelegenheit der Untersuchungen, welche mich zur Entdeckung der Beziehung führten, die zwischen dem Erniedrigungskoëffizienten der Gefriertemperatur einer Lösung und dem Molekulargewicht der aufgelösten Substanz existiert[1]), habe ich eine Anzahl Gefrierpunkte von gesättigten Salzlösungen bestimmt, sogenannte kryohydratische Temperaturen. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen sind zwar zur Zeit schon veröffentlicht[2]). Indessen sind sie den sämtlichen Autoren, die sich seitdem mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, gänzlich unbekannt geblieben; und da sie mit Sorgfalt ausgeführt wurden, so glaube ich, dass sie noch von einigem Nutzen sein können, und erlaube mir deshalb sie wieder zu veröffentlichen.

Die folgende Tabelle enthält die allgemeinen Zahlenergebnisse. Wegen der Art der Ausführung der Versuche verweise ich auf die Originalabhandlung[3]).

	Gefriertemperatur der gesättigten Lösung	Gewicht des wasserfreien Salzes in 100 T. Wasser
KCl	— 11·1°	24·6
$NaCl$	— 21·85	29·6
NH_4Cl	— 15·8	22·9
$SrCl_2$	— 18·7	—
$BaCl_2, 2H_2O$	— 7·85	25·1
$ZnSO_4, 7H_2O$	— 6·55	37·3
$CuSO_4, 5H_2O$	— 1·6	13·5
$(NH_4)_2, SO_4$	— 19·05	62·2
K_2CrO_4	— 11·3	57·7
$Na_2SO_4, 10H_2O$	— 1·2	4·0

---

[1]) Es ist diese Beziehung seit 1882 in ausgedehnter Weise von F. M. Raoult erweitert und verallgemeinert, jetzt unter dem Namen „Raoultsches Gesetz“ bekannt.

[2]) Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences naturelles (2) **11**, 1 (1871).

[3]) Seite 25—28.

	Gefriertemperatur der gesättigten Lösung	Gewicht des wasserfreien Salzes in 100 T. Wasser
Na_2SO_4, $7H_2O$	— 3·55	14·5
Na_2CO_3, $10H_2O$	— 2·1	5·3
KNO_3	— 2·85	10·7
$NaNO_3$	— 18·5	58·5
NH_4NO_3	— 17·35	70·0
$Ba(NO_3)_2$	— 0·7	4·5
$Sr(NO_3)_2$	— 5·75	32·4
$Pb(NO_3)_2$	— 2·7	35·2

Beim schwefelsauren Natron sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem das Salz, welches sich zugleich mit Eis aus der Lösung ausscheidet, aus Krystallen von Glaubersalz Na_2SO_4, $10H_2O$ oder aus solchen vom Hydrate Na_2SO_4, $7H_2O$ besteht.

In seiner Abhandlung: „Über eine Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes konzentrierter Lösungen"[1]) citiert Herr Max Roloff eine Angabe von mir, die er gänzlich missverstanden hat, und zieht daraus den unrichtigen Schluss, dass „die Temperatur — 11·5° nach der Beobachtung von De Coppet der kryohydratischen Temperatur des KCl entsprechen würde". — Wie aus obiger Tabelle zu ersehen ist, habe ich die Temperatur — 11·1°, nicht — 11·5° beobachtet.

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 572 (1895).

Die Genesis der Atomtheorie.

Von

H. E. Roscoe und **Arthur Harden**[1]).

Die Kritik von Debus[2]) über die in unserer Schrift: „Neue Gesichtspunkte über den Ursprung von Daltons Atomtheorie" geäusserte Meinungen erfordert eine Bemerkung unsererseits. Das Problem vom Ursprung der Atomtheorie ist nicht nur ein wichtiges, sondern auch ein ziemlich verwickeltes, da es von dem stufenweisen Gedankenfortschritt im Geiste des Autors handelt, und weil seine Lösung in weitem Umfange von indirekten und fragmentarischen Beweisen abhängt.

Zunächst betrachtet Debus die ganze Frage von einem Gesichtspunkte aus, der von dem unsrigen verschieden ist. Nachdem er gezeigt hat, dass Dalton in seinen ersten Arbeiten den Atombegriff anwendet, um die physikalischen Eigenschaften von Gasen zu erklären, fügt Debus hinzu (S. 361): „Später, um die Atomtheorie der Chemie dienstbar zu machen, bereicherte er sie mit einer ganzen Reihe von Hypothesen. Die Gruppe dieser Hypothesen ist die Daltonsche Atomtheorie." Unter „Gruppe von Hypothesen" meint Debus Daltons wohlbekannte Regeln für die chemische Zusammensetzung (New Syst. p. 211).

Wir haben andererseits (R. u. H. S. 51) deutlich festgestellt, dass wir als Hauptzug von Daltons Atomtheorie die Idee betrachten, „dass chemische Verbindung zwischen Teilchen von verschiedenem Gewicht stattfindet", und es ist die Genesis dieser Idee und nicht allein die Herkunft der empirischen Regeln für chemische Zusammensetzung, welche aufzufinden wir uns bemüht haben.

So kamen wir zu dem Schlusse, dass, im Gegensatz zu der allgemein üblichen Anschauung, Daltons Atomtheorie durch gewisse physikalische Erscheinungen, besonders durch die Diffusion von Gasen und nicht durch die Ergebnisse chemischer Analyse angeregt wurde. Debus wendet ein (S. 359), dass dies keinen neuen Gesichtspunkt bildet, weil er selbst vorher zu einem ähnlichen allgemeinen Schlusse gelangt war,

[1]) Übersetzt von G. Bredig.

[2]) Diese Zeitschr, **20**, 359 (1896).

auf den wir in der That in unserer Originalabhandlung (R. u. H. S. 6) verweisen.

Wir weichen indessen von Debus bezüglich der Natur der Schlusskette ab, welche Dalton zur Begründung seiner Theorie führte, und es ist gerade unsere Ansicht von der thatsächlichen Genesis derselben zusammen mit der oben aufgestellten Schlussfolgerung, welche den Wortlaut unserer Überschrift: „Neue Gesichtspunkte über den Ursprung von Daltons Atomtheorie" rechtfertigt.

Kehren wir nun zum Beweise für unsere Anordnung zurück, so sind Debus und wir in Übereinstimmung bis auf einen gewissen Punkt. Hier scheint es nicht fraglich zu sein, dass es das Studium der Gasdiffusion war, welches Daltons Geist den ersten Anstoss gab. Zuerst bemühte er sich (1801) diese Erscheinung durch die Annahme zu erklären, „dass die Teilchen eines Gases sich nicht gegen die Teilchen eines andern Gases, sondern nur gegen die Teilchen ihrer eignen Art elastisch oder abstossend verhalten" (New Syst. S. 154), so dass jedes Gas wie ein Vakuum auf das andere wirkt.

Ausserdem hatte er, wie er im New System S. 188 feststellt, im Jahre 1801, „a confused idea, as many have I suppose, at this time, that the particles of elastic fluids are all of the same size; that a given volume of oxygenous gas contains just as many particles at the same volume of hydrogenous; or if not, that we had no data from which the question could be solved [1]".

Allein gestützt auf dieses „confused idea" stellt Debus — und hier beginnen unsere Meinungsverschiedenheiten — folgenden Satz auf (S. 367):

„Dalton hatte, um den Gleichgewichtszustand gemischter Gase zu erklären, um 1801 die Hypothese $M/S = C$ angenommen" (M Molekulargewicht, S spezifisches Gewicht; die Symbole $M/S = C$ stellen das empirische Gesetz dar, dass gleiche Volume verschiedener Gase bei Normal-Temperatur und -Druck eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten).

Thatsächlich ist, wie man sofort aus dem obigen Citat ersieht, „die Hypothese $M/S = C$" keineswegs in die von Dalton gegebene Erklärung des Phänomens miteinbegriffen und könnte daher nicht zu dessen Erklärung angenommen werden. Der bestimmte Ausdruck von Daltons „confused idea" durch die Formel $M/S = C$, die Debus in seiner Arbeit anwendet, ist ausserdem irreführend, da er die Vorstel-

[1]) Es mag hier bemerkt werden, dass Debus bei diesem Citat (S. 370) die letzte Klausel auslässt, wodurch der Sinn der ganzen Stelle wesentlich beeinflusst wird, und dass er „confused" mit „eine irrige" übersetzt, also gewiss irrig wiedergiebt.

lung enthält, dass der Begriff von relativen Molekulargewichten zu dieser Zeit in Daltons Geist vorhanden war, während wir doch keinerlei Beweis dafür haben.

In diesem Punkte also halten wir unsere ursprüngliche Stellung (R. u. H. S. 47) aufrecht, dass Dalton offenbar niemals an das „Gesetz von gleichen Volumen" geglaubt hat, und dass ihm dieses nur als eine mögliche, aber alsbald mit Thatsachen unvereinbar scheinende Alternative aufstiess zu dem Satze, den er als den richtigen anerkannte, nämlich „that no two elastics fluids agree in the size of their particles!"

Unsere Ansicht über den Ursprung der Theorie basiert andererseits auf einer Stelle von Daltons *MSS* (1810), in welcher er ausdrücklich „eine kurze historische Skizze des Gedankenganges und der Versuchsreihe, welche mich auf die hier auszuführenden Schlussfolgerungen leitete," giebt.

Unbefriedigt von der Erklärung der Diffusion, welche er 1801 gegeben hatte, erklärte er später diese Erscheinung durch die Annahme, dass die Atome der verschiedenen Gase von verschiedenem Rauminhalt (size) sind. Wir führen hier die Stelle vollständig (R. u. H. S. 16. 17) an:

„Upon reconsidering this subject, it occurred to me that I had never contemplated the effect of difference of size in the particles of elastic fluids[1]). By size I mean the hard particle at the centre and the atmosphere of heat taken together. If, for instance, there be not exactly the same number of atoms of oxygen in a given volume of air, as of azote in the same volume, then the sizes of the particles of oxygen must be different from those of azote. And if the sizes be different, then on the supposition that the repulsive power is heat, no equilibrium can be established by particles of unequal sizes pressing against each other.

This idea occurred to me in 1805. I soon found that the sizes of the particles of elastic fluids must be different. For a measure of azotic gas and one of oxygen, if chemically united, would make nearly two measures of nitrous gas, and those two could not have more atoms of nitrous gas than the one measure had of azote or oxygen. Hence the suggestion that all gases of different kinds have a difference in the size of their atoms; and thus we arrive at the reason for that diffusion

[1]) Debus fügt bei Ausführung dieser Stelle (Seite 363) die Worte ein: „wo also M/S für jedes Gas einen andern Wert besitzt". Diese Worte stehen nicht im Original, und ihre Einschaltung könnte den Leser zu der Annahme leiten, dass die Formel von Dalton angewandt wurde.

of every gas through every other gas, without calling in any other repulsive power than the well-known one of heat.

This, then, is the present view which I have of the constitution of a mixture of elastic fluids.

The different sizes of the particles of elastic fluids under like circumstances of temperature and pressure being once established, it became an object to determine the relative sizes and weights, together with the relative number of atoms in a given volume. This led the way to the combinations of gases, and to the number of atoms entering into such combinations[1]), the particulars of which will be detailed more at large in the sequel. Other bodies besides elastic fluids, namely liquids and solids, were subjected to investigation, in consequence of their combining with elastic fluids. Thus a train of investigation was laid for determining the number and weight of all chemical elementary principles which enter into any sort of combination one with another."

Die hier citierte Erzählung ist soweit vollständig zusammenhängend, so dass mit Recht die Darstellung als eine authentische aufgenommen werden darf für die Schlusskette, welche Dalton zu dem Versuche führte, die relativen Gewichte und Grössen der Atome zu bestimmen.

Die einzige Schwierigkeit dafür, das Obige als eine endgültige Feststellung über den Ursprung der Daltonschen Atomtheorie anzusehen, liegt in dem Datum (1805), welches Dalton seinen Ideen über die verschiedene Grösse der Atome zuschreibt. Die Schwierigkeit ist folgende: In Daltons Laboratoriumsbuch ist eine Tabelle, datiert vom 19. September 1803, welche eine Liste über die Gewichte der kleinsten Atome für eine Anzahl von Elementen und Verbindungen zugleich mit den spezifischen Gewichten der gasförmigen unter diesen und ausserdem die Durchmesser ihrer elastischen Teilchen (bezogen auf denjenigen des Wassers = 1) enthält, also dieselben Gegenstände, welche in dem Schlussparagraphen der obigen Stelle erwähnt sind.

Die Existenz dieser Tabelle zeigt völlig klar, dass Dalton sich schon 1803 bestimmte Vorstellungen über die verschiedene Grösse von Atomen gebildet hatte und nicht nur der Aufgabe begegnet war, ihre relativen Gewichte und Grössen (size) zu bestimmen, sondern auch thatsächlich numerische Werte für dieselben erhalten hatte und zwar zudem noch mit der nämlichen Methode, welche er nachher stets anwandte.

Diese Umstände sind nach unserer Meinung genügend zur Bestätigung unserer Ansicht, dass Dalton im Jahre 1810 infolge eines

[1]) Der Rest dieser Stelle ist von Debus weggelassen worden (S. 364).

Fehlers entweder seiner Feder oder seines Gedächtnisses irrtümlich die Jahreszahl 1805 anstatt 1803 schrieb. Andernfalls steht die Existenz einer schon im Jahre 1803 aufgestellten Tabelle, wie wir sie eben beschrieben, sonst in vollständigem Widerspruch zu Daltons „kurzer historischer Skizze."

Debus dagegen stimmt dieser Schlussfolgerung nicht zu, sondern behauptet, dass das Datum 1805 thatsächlich Daltons Meinung ausdrückt. Der Grund, den er zur Beseitigung des hierin liegenden Widerspruchs vorbringt, ist der, dass der letzte Paragraph des oben citierten Berichtes aus Daltons „kurzer historischer Skizze" eine abgebrochene, völlig vom übrigen getrennte Bemerkung ist und keine historische Beziehung zur vorangehenden Erzählung hat. Mit dieser Annahme giebt Debus zu, dass Dalton sich mit der Bestimmung von Atomgewichten und Durchmessern schon früher beschäftigt hat, nimmt aber an, dass er bis 1805 nicht den Schluss zog, die Atome müssten verschiedene Durchmesser haben, und dies angesichts der Thatsache, dass Dalton 1803 eine Tabelle aufstellte, welche zeigte, dass die Durchmesser der Teilchen aller von ihm untersuchten Gase verschieden sind!

Es ist indessen aus M. S. S. (1810) klar, dass diese Behauptung nicht aufrecht erhalten werden kann; der letzte Paragraph folgt in passender Ordnung auf einen vorangehenden, und sein Inhalt hat eine klare Beziehung zu den vorangehenden Bemerkungen.

Ein anderer Beweisgrund von Debus zu gunsten des späteren Datums ist der, dass 1805 bei Drucklegung einer im Jahre 1802 verlesenen Arbeit, in welcher auf die Theorie der selektiven Abstossung verwiesen wird, Dalton dieselbe nicht veränderte, obwohl er bekanntlich diese Gelegenheit benutzt hat, um Zusätze und Veränderungen in verschiedenen in derselben Zeit veröffentlichten Abhandlungen anzubringen. Das wird uns kaum überraschen, wenn wir uns erinnern, dass Dalton es noch 1808 (New Syst. S. 154) der Mühe wert hielt, nicht allein eine vollständige Darlegung der alten Theorie, sondern auch den Weg für manche möglichen Einwendungen gegen dieselbe anzugeben.

Bei Zusammenfassung des Beweises bezüglich des Datums, an welchem Dalton seinen Standpunkt über die Natur der Diffusion änderte, ist es klar, dass wir entweder im Jahre 1810 die Existenz eines Schreibfehlers in dem Datum 1805 von seiten Daltons zugeben oder einen vollständigen Mangel an Zusammenhang und eine Lücke in einem Berichte annehmen müssen, dessen Zusammenhang sowohl in Sinn wie in Anordnung augenscheinlich ist. Von diesen beiden Möglichkeiten ziehen wir denn doch die erstere als die bei weitem vernünftigere vor.

Debus schliesst ferner noch, indem er das Datum 1805 für Daltons Meinungswechsel über die Gasdiffusion beibehält, dass Dalton seinen Glauben an die Hypothese $M/S = C$ mehr oder weniger von 1801 bis 1805 behielt (S. 373). Eine Stütze für diese Idee wird in zwei oder drei Stellen aus Daltons Notizbuch (1803) und in Thomsons Darstellung der Atomtheorie („System of Chemistry" vol. III, 1807) gesucht. Die erste dieser Stellen steht auf S. 246 des Notizbuches, I, und lautet wie folgt (R. u. H. S. 27):

„Enquiry into the specific gravity of the ultimate particles or elements.

Though it is probable that the specific gravities (sic) of different elastic fluids has some relation to that of their ultimate particles, yet it is certain that they are not the same thing; for the ult. part. of water or steam are certainly of greater specific gravity than those of oxygen, yet the last gas is heavier than steam."

Die zweite Stelle (auch 1803) steht auf S. 260 (R. u. H. S. 42) in Form einer Überschrift zu einer Tabelle, welche lautet: „Ultimate atoms of gases in order of their specific gravities." Dann folgen Zahlen, welche die relativen Gewichte der verschiedenen Atome darstellen.

Thomson schliesslich gebraucht in seiner Darstellung der Atomtheorie stets den Ausdruck „density" oder „relative density of atom", wo wir eher den Ausdruck „relative weight" von ihm erwarten würden.

Debus gesteht ein, die erste dieser Stellen nicht verstehen zu können, und schliesst aus den anderen, dass, wenn die specific gravities oder relative densities of the atoms identisch sind mit ihren relative weights, folglich ihre Volumina alle gleich sein müssen, und dass daher Dalton seinen Glauben an die Theorie $M/S = C$ wenigstens bis 1804 behalten haben muss, da er erst in diesem Jahre Thomson die Atomtheorie mitteilte.

Man sieht sofort, dass an diesen Stellen Dalton den Ausdruck „specific gravity" bei Anwendung auf ein Atom mit der Bedeutung „relative weight" gebraucht. Die Stellen lauten bei dieser Auslegung folgendermassen:

„Enquiry into the relative weights of the ultimate particles or elements.

Though it is probable that the specific gravities of different elastic fluids have some relation to the relative weights of their ultimate particles, yet it is certain that they are not the same thing; for the ult. part. of water or steam are certainly of greater relative weight than those of oxygen, yet the last gas is (specifically) heavier than steam."

Die zweite Stelle wird:

„Ultimate atoms of gases in the order of their relative weights."

In dieser Form sind beide Auszüge völlig verständlich und zusammenhängend, sowohl untereinander als auch mit Daltons anderen Äusserungen. In diesem Sinne haben wir sie zuerst (R. u. H. S. 27. 43) ausgelegt, und auch Debus (Seite 370) selbst macht dieselbe Annahme für das erste Citat. Trotzdem nimmt er dann diese verbesserte Stelle, stellt sie gegen die zweite in ihrer Originalform und hebt den Widerspruch zwischen den beiden hervor. Weit davon entfernt zu zeigen, dass Dalton zu dieser Zeit an die Theorie $M/S = C$ glaubte, liefert die erste dieser Darstellungen einen schlagenden Beweis des Gegenteils. Es ist thatsächlich am wahrscheinlichsten, dass dies die wahre „Schlusskette" ist, welche Dalton überzeugte, „that different gases have not their particles of the same size".

Die Thatsache, dass Dalton bei dieser Stelle nicht an das Volumen der elastischen Teilchen dachte, tritt schlagend hervor durch eine Note, welche er auf die dieser Stelle gegenüberliegende Seite (Notizbuch I, S. 245, R. u. H. S. 27) geschrieben hat:

„N. B. The ultimate atoms of bodies are those particles which in the gaseous state are surroundel by heat; or they are the centres or nuclei of the several small elastic globular particles."

Mit Rücksicht auf die zweite Stelle sei bemerkt, dass, obschon die Überschrift heisst „Ultimate atoms of gases in the order of their specific gravities", und obschon, falls das Argument von Debus wohlbegründet ist, die Reihenfolge der specific gravities der Gase identisch sein sollte mit der ihrer relative weights, dies thatsächlich nicht der Fall ist. Die „specific gravitys" (bezogen auf Luft) von fast allen diesen nämlichen Gasen sind nur zwei Seiten vor dieser Liste von Dalton angegeben und eine Durchsicht derselben zeigt sogleich, dass sie sich nicht in derselben Reihenfolge einordnen wie die „relative moleculare weights".

Substanz	Relative molecular weight (Notizbuch S. 260)	Specific gravity (Notizbuch S. 258)
Wasserstoff	1	0·077
Stickstoff	4	0·966
Kohlenwasserstoffgas	5·4	0·660
Sauerstoff	5·5	1·127
Salpetergas	9·5	1·102
Kohlenoxyd	10·1	1·000
Stickstoffoxydul	13·5	1·610
Schwefelwasserstoffgas	15·4	1·106
Kohlensäure	15·4	1·500

Ein fernerer und entscheidender Beweis dafür, dass Dalton (und Thomson) nicht (1803—4) an die Hypothese $M/S = C$ glaubten, wird durch die dem Wasser zugeschriebene Formel erbracht, die sie beständig in Äquivalentsymbolen nach der Formel OH schrieben, obgleich sie sehr wohl wussten, dass die Volumbeziehungen nahezu 1:2 waren, gemäss welchen, wenn Debus' Behauptung richtig wäre, die Formel H_2O hätte sein müssen.

Zudem gebraucht Thomson in seinem Bericht über die Atomtheorie beständig den Ausdruck relative density oder density of an atom nicht allein für gasförmige, sondern auch für flüssige und feste Körper.

Es schien so klar, dass Thomson den Ausdruck density of an atom in der Bedeutung seines relative weight anwendet, dass wir annahmen, Debus habe das in seiner Originalschrift in derselben Weise wie wir ausgelegt. Auf diese Annahme war auch unsere Kritik bezüglich dieses Punktes (R. u. H. S. 11) begründet. Da es sich nun zeigt, dass Debus die Worte in ihrem buchstäblichen Sinne auslegen zu müssen glaubt, fällt natürlich unsere frühere Kritik. Diese Auslegung aber kann, wie wir eben gezeigt haben, nicht aufrecht erhalten werden, und daher ist der Beweis, den Debus darauf aufbaut, irrtümlich.

Bezüglich des Gedanken- und Versuchsganges, durch welchen Dalton zu seinen empirischen Sätzen gelangt, deren Ursprung Debus „zu erkennen wünscht", ist zu unserm bereits ausgesprochenen Standpunkt wenig hinzuzufügen. Dalton mit seiner „corpuscularen Denkweise" bemerkte zweifellos auf seiner Suche nach einer Methode zur Bestimmung der relativen Grössen (sizes) seiner „Atoms", dass zwei Faktoren bei diesem Problem mitsprachen: die Dichtigkeiten der Gase und die relativen Gewichte ihrer Atome. Zur Bestimmung der letzteren wandte sich Dalton natürlich zur chemischen Analyse, fand aber, dass zwei Faktoren darin enthalten sind: die relativen Gewichte der beiden miteinander verbundenen Stoffe und die relative Anzahl der Atome eines jeden der in derselben Verbindung beteiligten Stoffe. Nicht imstande, zur Bestimmung der letzteren irgend eine positive Methode zu ersinnen, nahm er seine Zuflucht zu einer Reihe von empirischen Regeln, welche auf der grundsätzlichen Annahme fussen, dass beim Fehlen anderer bestimmter Gründe die Verbindung stets in möglichst einfachem Verhältnis erfolgt.

Die Thatsache der Verbindung zweier Elemente in verschiedenen Proportionen ist den Chemikern lange vertraut gewesen, und Dalton mit seinem tiefen Glauben an unteilbare Atome von eigentümlichem Gewicht konnte kaum verfehlen, sofort einzusehen, dass dies durch Ver-

einigung einer verschiedenen Anzahl von Atomen der beiden Elemente erklärt werden kann.

Die Frage nach dem Einflusse von Daltons Versuchen mit Stickoxyd und Sauerstoff auf seine Spekulationen (Debus S. 368) ist von uns bereits ausführlich in unserer Originalschrift (R. u. H. S. 31—38) behandelt worden, und wir haben dort die Gründe angegeben, welche es wahrscheinlich machen, dass diese Versuche keine besonders bedeutende Rolle in der Entwicklung der Atomtheorie spielen.

Wir möchten unsere Schlussfolgerungen wie folgt zusammenfassen:

1. Dalton wurde 1803 durch seine Untersuchungen über Gasdiffusion zu dem Begriff von Atomen mit eigentümlichem Gewichte und eigner Grösse (size) geführt. Von denselben Untersuchungen empfing er auch die Anregung, die relativen Gewichte und Grössen der Atome bei verschiedenen Stoffen zu bestimmen.

2. Um die Bestimmung der relativen Atomgewichte aus den Analysenergebnissen möglich zu machen, nahm er sein Prinzip der „grössten Einfachheit" an, auf welches die empirischen Gesetze der chemischen Zusammensetzung begründet sind.

3. Dalton nahm niemals die Hypothese $M/S = C$ mit Bestimmtheit an.

Ueber einige Löslichkeitsanomalien.

Von

H. Le Chatelier.

(Mit 1 Figur im Text.)

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich gezeigt, dass die normalen Löslichkeits- oder Schmelzkurven sich in drei wohl charakterisierte Klassen einteilen lassen:

1. Körper, welche beim Erstarren getrennt krystallisieren; die ganze Kurve besteht aus zwei Zweigen, welche von den Schmelzpunkten der beiden Substanzen nach der Mitte zu abfallen und sich unter einem deutlich ausgesprochenen Winkel schneiden. Dies findet z. B. bei Gemengen von $NaCl$ und $NaO.CO_2$ statt.

2. Körper, welche miteinander bestimmte chemische Verbindungen eingehen; die Kurve besteht aus so vielen einzelnen Stücken, als es insgesamt Einzelkörper und Verbindungen giebt. Dies findet z. B. bei $LiO.CO_2 + NaO.CO_2$ statt.

3. Körper, welche untereinander in allen Verhältnissen isomorphe Krystalle bilden. Ihre Kurve besteht aus einem einzigen kontinuierlichen Zuge, welcher die Schmelzpunkte der beiden reinen Körper verbindet. Einen solchen Fall haben wir z. B. bei Gemengen von $KO.CO_2$ und $NaO.CO_2$.

Im Verlauf meiner Untersuchungen bin ich auf eine Gruppe von Salzen gestossen, welche in keine der drei Klassen hineinpasst. Es sind dies Gemenge von Alkalisulfaten mit Erdalkali- oder Metallsulfaten.

Fügt man zu Natriumsulfat wachsende Mengen etwa von Calciumsulfat hinzu, so steigt anfangs die Schmelztemperatur, was dem allgemeinen Gesetz von der Schmelzpunktserniedrigung widerspricht und das Vorhandensein eines isomorphen Gemenges vermuten lässt. Die Schmelzpunktserhöhung erreicht jedoch bald ein Maximum, wenn das Gemenge aus einer Molekel Natriumsulfat und einer halben Molekel Calciumsulfat besteht. Von da ab sinkt wieder der Schmelzpunkt, und die Kurve nimmt eine der oben beschriebenen normalen Gestalten an. Setzt man

---

[1]) Compt. rend. **118**, 350. 415. 638. 709. 800 (1894).

Magnesiumsulfat zu Natriumsulfat, so bringen die ersten Portionen keine merkliche Schmelzpunktserniedrigung hervor, aber diese Anomalie verschwindet bald, und von einer Zehntel-Molekel zugesetzten Magnesiumsulfats an verläuft die Kurve normal.

Die Sulfate des Baryums, Bleis und Kadmiums stehen zwischen den beiden obenerwähnten.

Die folgenden Tabellen enthalten die Versuchszahlen über Calcium- resp. Magnesiumsulfat. Die Temperaturskala wurde festgelegt, indem der Schmelzpunkt des Natriumsulfats zu 875°, der Siedepunkt des Schwefels zu 445° angenommen wurde.

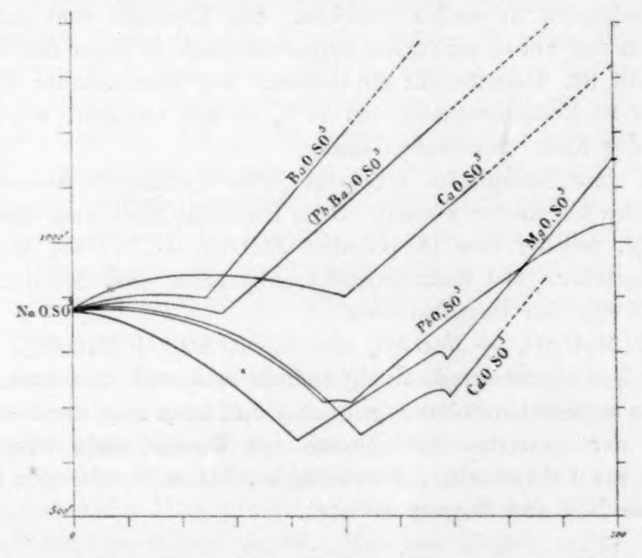
$NaO.SO_3 + CaO.SO_3$.

Konzentr.	0	1	3	5	7·5	10	20	30	40	46	55	57	59	67	75	100
Temp.	875	884	900	912	923	930	941	938	923	912	905	925	950	1040	1130	(1350)

$NaO.SO_3 + MgO.SO_3$.

Konzentr.	0	5	15	30	35	42	48	50	55	67	70	75	80	100
Temp.	875	870	830	740	690	655	675	700	730	800	795	870	925	1170

Auf nebenstehender Figur sind die Resultate meiner Versuche mit einigen ähnlichen Gemischen graphisch dargestellt.



Die Anomalien dieser Kurven lassen vermuten, dass Natriumsulfat mit einigen seiner Doppelsalze isomorph sei, d. h. mit ihnen in verschiedenen Mengenverhältnissen zusammenkrystallisiert. Eine ähnliche Erscheinung ist bereits von Bakhuis Roozeboom beim Ammoniumchlo-

rid beobachtet worden: es ist isomorph mit dem Doppelsalz, welches es mit Eisenchlorür bildet.

Jedenfalls ist das Vorhandensein krystallisierter Gemenge von Natriumsulfat mit variablen Mengen anderer Metallsulfate in den erwähnten Fällen so gut wie sicher festgestellt. Auf diese besondere Art der Krystallisation wird man schon durch die Vorgänge beim Erstarren dieser Gemenge aufmerksam gemacht. Während für gewöhnlich die geschmolzene Masse im Moment des Erstarrens, wenn die ersten Krystalle sich abzusetzen beginnen, undurchsichtig wird, bleiben die obigen Gemenge, selbst nach vollständigem Festwerden, durchsichtig wie Glas. Das beweist zur Genüge, dass die entstandenen Krystalle alle von derselben Art und praktisch isotrop sind. Bei weiterem Abkühlen verschwindet diese Durchsichtigkeit wieder infolge verschiedener Zustandsänderungen, wie sie fast alle Körper bei Temperaturänderungen erleiden. Die Gemenge mit Calciumsulfat behalten ihre Durchsichtigkeit selbst bei Abkühlung auf Zimmertemperatur. Unter dem Polarisationsmikroskop erkennt man, dass reines Natriumsulfat und alle Gemenge, in denen die Konzentration des Calciumsulfats (Zahl der Molekeln $CaSO_4$ in 100 Mol. Gemenge) nicht mehr als 33 % beträgt, aus grossen, schwach doppelbrechenden Krystallen bestehen. Die Krystalle sind unter sich alle gleich und um so schwächer doppelbrechend, je höher der Calciumsulfatgehalt ist. Dasselbe gilt für Gemenge von Natriumsulfat und Bleisulfat bis zu Konzentrationen von 11 % — der einzigen, welche man auch in der Kälte untersuchen kann.

Von einer bestimmten, für jedes Sulfat spezifischen Konzentration ab verlaufen die Kurven normal. Beim Bleisulfat sieht man einen kleinen Zweig, welcher dem Doppelsulfat $PbO.SO_3 + Na.OSO_3$ entspricht. Beim Magnesium- und Kadmiumsulfat entsprechen zwei deutlich ausgebildete Zweige den Doppelsulfaten

$$2(MgO.SO_3) + NaO.SO_3 \text{ und } 2(CdO.SO_3) + NaO.SO_3.$$

Der letzte aufsteigende Zweig endlich entspricht dem Auskrystallisieren des zugesetzten Sulfats; in diesem Fall kann man durch einfaches Waschen der erstarrten Salzschmelze mit Wasser schön ausgebildete Krystalle von Calciumsulfat, Baryumsulfat, Bleisulfat oder des Doppelsulfats von Blei und Baryum erhalten.

Die chemischen Proportionen[1]).

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

1. Schon vor längerer Zeit hat Herr Prof. Ostwald gelegentlich die Überzeugung ausgesprochen, dass die Atomhypothese auf dem Gebiete der Chemie in absehbarer Zeit entbehrlich werden wird. Auf allen Seiten macht sich gegenwärtig das Bestreben bemerkbar, den Zusammenhang zwischen den beobachteten Thatsachen direkt herauszufinden, also die Zwischenschaltung von hypothetischen Hilfskonstruktionen zu vermeiden. Wie den Lesern dieser Zeitschrift erinnerlich sein dürfte, bin ich seit mehreren Jahren bemüht, in der Chemie an Stelle der Atomhypothese erspriesslichere Betrachtungen zu setzen, und ich glaube dabei im grossen und ganzen meinem Ziele sehr nahe gekommen zu sein, obwohl keine meiner diesbezüglichen Publikationen den Anspruch machen kann, in allen Punkten richtig zu sein. Bisher habe ich allerdings auch mein Ziel mehr in einer klaren Auffassung des Wesens chemischer Erscheinungen überhaupt, als in der Lösung von Detailfragen gesehen. Ich glaube aber gegenwärtig in meinen Studien genügend vorgeschritten zu sein, um einzelne Fragen (aus dem Zusammenhange mit anderen thunlichst losgelöst) eingehender behandeln zu können, und mache mit den Gesetzen der chemischen Proportionen den Anfang. Dabei werde ich Verweisungen auf meine früheren Entwicklungen völlig vermeiden, so dass eine Kenntnis derselben nicht vorausgesetzt wird.

2. Stoffliche Verschiedenheit. Blei und Eisen sind „chemisch" verschieden, nicht aber kaltes und glühendes Eisen, auch nicht ruhendes und bewegtes Blei. Ein kaltes Stück Eisen kann eben glühend werden, wenn es mit anderen glühenden Körpern in Berührung kommt; das glühende Eisen kann wieder in kaltes umgewandelt werden, wenn es seine Wärme an andere abgiebt. Wie jene Körper, welche die Umwandlung des ursprünglich kalten Eisens in glühendes bewirkt haben, beschaffen sind, ist völlig gleichgültig, es genügt zu wissen, dass sie eine

[1]) Listy Chemické 1897, Märznummer.

hinreichend hohe Temperatur haben, um schliessen zu dürfen, dass sie jene Umwandlung des Eisens zu bewirken fähig sind. Ebenso kann sich ruhendes Blei in bewegtes und bewegtes in ruhendes verwandeln; zwar ist dabei auch die Mitwirkung anderer Körper nötig, aber die Beschaffenheit derselben hat auf den Vorgang weiter keinen Einfluss: es ist hinreichend, wenn sie nur die erforderliche Masse und Geschwindigkeit besitzen; ihr Quantum ändert sich dabei nicht. Hingegen ist es unmöglich, Eisen in Blei oder Blei in Eisen umzuwandeln.

Eisen kann sich unter der Mitwirkung der Luft oder anderer Körper in einen anderen Stoff, z. B. Eisenoxyd, verwandeln, aber zu dieser Umwandlung müssen die mitwirkenden Stoffe eine Beschaffenheit besitzen, welche nicht jedem beliebigen Stoffe erteilt werden kann: sie müssen, wie wir sagen, Sauerstoff enthalten. Nie ist Eisen in Sauerstoff verwandelt worden. Stofflich verschieden nennen wir also zunächst Körper, deren gegenseitige Umwandlung entweder ganz unmöglich ist, oder doch nicht quantitativ, d. h. nicht ohne Bildung von Nebenprodukten möglich ist; immerhin bezeichnet man in einem engeren Sinne auch noch solche Körper (wie Rechts- und Linksweinsäure) als stofflich verschieden, deren quantitative Umwandlung zwar sicher möglich ist, aber doch nur unter Zuhilfenahme anderer, von ihnen zweifellos stofflich verschiedener Körper und nur auf längeren Umwegen möglich ist; man geht sogar so weit, Stoffe wie Aldehyd und Paraldehyd als stofflich verschieden zu bezeichnen, obwohl die Umwandlung des ersten in den zweiten „von selbst“ ohne erkennbare Mitwirkung weiterer Stoffe stattfindet, weil die Umwandlung im entgegengesetzten Sinne nicht ebenso leicht ist.

Wie gross also der Unterschied zwischen zwei Stoffen ist, welche wir als stofflich oder chemisch verschieden betrachten, kommt gar nicht in Betracht; es genügt, wenn er nur merklich ist, und wenn er entweder unter allen uns bekannten Umständen beständig ist, oder wenn er wenigstens soweit beständig ist, dass er nicht jedesmal verschwindet, wenn wir dies nach anderen Erfahrungen erwarten dürften. Ist der Unterschied zwischen zwei Stoffen nicht vollkommen beständig, so wird es immer eine Frage der Übereinkunft bleiben, ob wir die Stoffe als verschieden oder als identisch betrachten wollen; so lange der Unterschied bestehen bleibt, werden wir die Stoffe jedenfalls als verschieden ansehen müssen. Tritt aber der mögliche Umwandlungsprozess ein, und ist er umkehrbar, so steht es uns frei, den Umwandlungsprozess nach Gutdünken für einen bloss „physikalischen“ oder für einen „chemischen“ anzusehen.

3. Wir haben festgestellt, welche Stoffe als „verschieden“, oder wenn man will als „chemisch verschieden“ gelten. Aus mehreren solchen Stoffen kann oft durch Mischung ein einziger erhalten werden, und in diesem Falle werden die ursprünglichen Stoffe als „Bestandteile“ des neuen Körpers bezeichnet; doch ist dabei vorausgesetzt, dass keiner von den ursprünglichen Stoffen (Bestandteilen) aus den übrigen durch blosse Mischung (also ohne Bildung von Nebenprodukten) erhalten werden kann; denn wenn man weiss, dass verdünnte Schwefelsäure aus Wasser und konzentrierter Schwefelsäure gewinnbar ist, so wird man die verdünnte Säure nicht neben Wasser und konzentrierter Schwefelsäure als Bestandteil einer Mischung nennen. Die Zusammensetzung einer Mischung von n Bestandteilen kann im allgemeinen nach $n-1$ Richtungen kontinuierlich geändert werden, indem man die $n-1$ Mischungsverhältnisse der n Bestandteile variiert. Indessen giebt es häufig Grenzwerte der einzelnen Mischungsverhältnisse, über welche man praktisch nicht hinauszukommen vermag; so hat beispielsweise Retgers nachgewiesen, dass in der Reihe gewisser isomorpher Mischungen eine Lücke übrigbleibt, indem der relative Gehalt an dem einen Bestandteil wohl von Null bis zu einem Grenzwert steigen kann, dass aber dann weiter nur noch Mischungen von einem neuen Grenzwerte aufwärts bis zum Gehalte eins darstellbar sind.

In ähnlicher Weise dachte sich Berthollet die Zusammensetzung der „chemischen“ Verbindungen. Er hielt das Mischungsverhältnis der Bestandteile für veränderlich, doch sollten die möglichen Änderungen innerhalb gewisser, immerhin enger Grenzen bleiben.

Nun können dieselben Bestandteile auch mehrere „chemische“ Verbindungen liefern; es muss betont werden, dass selbst nach der veralteten Ansicht von Berthollet in diesem Falle kein kontinuierlicher Übergang der Mischungsverhältnisse der Bestandteile möglich ist. Wo also Mischungen in einer ununterbrochenen Reihe aller denkbaren Mischungsverhältnisse auch darstellbar sind, haben wir es nicht mit „chemischen“ Erscheinungen zu thun: die Zusammensetzung verschiedener chemischer Verbindungen der gleichen Bestandteile ändert sich immer sprungweise.

4. Das Gesetz der konstanten Proportionen. Jede chemische Verbindung hat unabhängig von der Art ihrer Entstehung oder ihres Vorkommens stets dieselbe Zusammensetzung.

Es ist bekannt, dass dieser Satz sich erst im Laufe der Zeit empirisch ergeben hat. Zu Ende des vorigen Jahrhunderts ist er teils

stillschweigend, teils ausdrücklich als richtig anerkannt worden; allein zu Beginn des jetzigen Jahrhunderts ist er von Berthollet seiner genialen Theorie zu liebe ausdrücklich bestritten, von Proust durch Analysen erwiesen worden. Seither gehört er zu den Fundamentalsätzen der Chemie und hat alle Prüfungen siegreich überstanden.

Nach diesem Sachverhalte scheint es ausgeschlossen zu sein, dass man das Gesetz der konstanten Proportionen anders als ein empirisches Gesetz auffassen könnte. Gleichwohl halte ich diese Auffassung nicht für streng korrekt. Man frage sich doch, was ein Chemiker thun wird, wenn der (gar nicht seltene) Fall eintritt, dass eine Substanz, welche für eine chemische Verbindung gehalten wird, sich später als je nach Umständen variabel zusammengesetzt erweist? Wird er die Richtigkeit des Gesetzes der konstanten Proportionen bestreiten? Gewiss nicht, sondern er wird die Substanz aus der Reihe der chemischen Verbindungen streichen; er wird erklären, dass er geirrt hat, als er die Substanz für eine chemische Verbindung hielt. In der That fehlt es an anderweitigen Kennzeichen, um einen Stoff als ein chemisches Individuum erklären zu können. Proust ging von einer Reihe von Körpern aus, welche zu seiner Zeit nach dem Gefühl für chemische Verbindungen angesehen wurden, und fand sie konstant zusammengesetzt. Berthollet hielt sich seinerseits mit dem gleichen Rechte an Substanzen wie Metallaschen, Alkalisulfide, Fahlerz und dergleichen, deren Zusammensetzung variabel ist. Der Streit erledigte sich einerseits durch die Erkenntnis, dass es wirklich Stoffe von absolut konstanter Zusammensetzung giebt, und andererseits durch die schärfere Definition chemischer Verbindungen.

Empirisch ist also die Erkenntnis, dass gewisse Mischungen eine beständige Zusammensetzung haben. Die Feststellung, dass alle diese Stoffe, und nur diese, als chemische Verbindungen zu gelten haben, ist willkürlich. Daher kommt chemischen Verbindungen eine konstante Zusammensetzung ex definitione zu. Stoffe, welche dieser Bedingung nicht Genüge leisten, sind eben keine chemischen Verbindungen.

Es möge noch hinzugefügt werden, dass man diese Definition chemischer Verbindungen weitaus strenger fassen kann, als dies gewöhnlich geschieht, wenn man sich der Sprache der Gibbsschen Phasentheorie bedient[1]).

---

[1]) F. Wald im Journal of Physical Chemistry I, pag. 27.

5. Die Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen. Diese Gesetze können in folgender Form ausgesprochen werden, welche von der üblichen etwas abweichend ist:

Man ordne alle bekannten chemischen Verbindungen derart in eine Reihe, dass je zwei aufeinander folgende wenigstens einen Bestandteil gemeinsam haben; man nehme diese Verbindungen in solchen Gewichtsverhältnissen, dass der gemeinsame Bestandteil in gleicher Menge vorhanden ist: dann haben die von null verschiedenen Quantitäten eines jeden in der Reihe mehrmals vorkommenden Bestandteiles ein endliches (und gewöhnlich auch relativ beträchtliches) gemeinsames Mass.

Dieses Gesetz lässt sich auf eine sehr anschauliche Weise geometrisch darstellen. Sind die Längen zweier Strecken α und β den (in oben vorgeschriebener Art bestimmten) Gehalten eines Bestandteiles in verschiedenen Verbindungen proportioniert, so wird bekanntlich das gemeinsame Mass derselben gefunden, indem man die kleinere auf der grösseren so oft aufträgt als möglich; bleibt dabei kein Rest, so ist die kürzere Strecke ein Mass der längeren; ergiebt sich aber ein Rest, so wird dieser in den Zirkel gefasst und auf der kürzeren Strecke so oft aufgetragen als möglich. Bleibt hierbei kein Rest, so war der letzte vorangehende das Mass beider Strecken; sollte sich aber auch diesmal ein zweiter Rest ergeben haben, so wird er auf den ersten aufgetragen etc. Der letzte Rest ist das gesuchte Mass. Ist auf diese Weise das grösste gemeinsame Mass der Strecken α und β gefunden worden, und ist es z. B. durch eine Strecke γ gegeben, so kann man diese auf einen Strahl von einem Punkte 0 ausgehend bis ins unendliche fortgesetzt aufgetragen. Man erhält so eine Punktreihe, in welche auch die Endpunkte der Strecken α und β fallen müssen, wenn sie von 0 aus aufgetragen werden.

0 γ β α

Unser Gesetz sagt nun, dass die in entsprechender Weise durch Strecken dargestellten Gehalte aller Verbindungen eines Bestandteiles in eine solche Punktreihe fallen müssen.

Nun ist es auch möglich, dass die Länge der Strecken α und β derart ist, dass bei der Aufsuchung des gemeinsamen Masses die vorgeschriebene Operation (welche ja auch rechnerisch allein ausgeführt werden kann) nie ohne einen Rest aufgeht; dann haben die beiden Strecken kein endliches, sondern höchstens ein unendlich kleines ge-

meinsames Mass und werden irrational genannt; dieser Art sind z. B. die Grössen $\sqrt{2}$ oder $\sqrt{5}$, und solche können also bei chemischen Verbindungen nicht auftreten.

Um das Gesetz der chemischen Proportionen zu erläutern, denkt man sich gewöhnlich die empirisch ermittelten Zahlen über die Zusammensetzung chemischer Verbindungen mechanisch zusammengestellt, wie dies ja auch oben vorgeschrieben wurde. Der erste Eindruck, den man von irgend einer Zahlenreihe erhält, ist immer zunächst der, dass alle die Zahlen zufällig sind und auch anders lauten könnten. Es deutet ja kein Umstand darauf, dass in den vorliegenden Zahlen überhaupt ein Zusammenhang zu finden sein wird. Nun bringen aber einige rechnerische Wendungen ein überraschendes Resultat: kein Wunder, dass das Resultat zuerst ungläubig angesehen wird und nur für ein rechnerisches Kunststück gilt. Überzeugt man sich aber, dass es sicher richtig ist, so bleibt ein Gefühl der Enttäuschung zurück, da man keine Einsicht in den Ursprung der gefundenen Beziehungen gewinnt und sie nur als eine unbegreifliche Laune der Natur anzustaunen gezwungen ist.

Über dieses Staunen sind wir bei den chemischen Verbindungen bis heute nicht hinausgekommen, und diesem Umstande verdankt die Atomtheorie den besten Teil ihres Ansehens in der Chemie; nur sie hilft uns ja über eine Kluft hinweg, welche ganz unüberbrückbar zu sein scheint.

Das Wunderbare an den Gesetzen der Proportionen ist also, dass man Beziehungen findet, wo man keine vermutet hat. Es entsteht die Frage, ob wir denn wirklich keinen Anlass haben, das Bestehen irgend welcher Beziehungen in der Zusammensetzung chemischer Verbindungen zu erwarten?

6. Um die eben aufgeworfene Frage beantworten zu können, denke man sich Mischungsprozesse, welche sicher nicht chemischer Natur sind, aber den bekannten chemischen Prozessen doch entsprechend ähnlich sind. Man denke sich, dass man aus n chemisch indifferenten Stoffen eine grosse Reihe von Mischungen dargestellt hat, deren Zusammensetzung zwar bestimmt ist durch Tabellierung der angewendeten Gewichtsverhältnisse, welche aber im übrigen ganz willkürlich ist. Dann entsprechen die willkürlich bestimmten Mischungen ziemlich genau jenen Begriffen, welche man sich von der Zusammensetzung chemischer Verbindungen macht, nur steht unsere eigene Willkür an Stelle jener der Natur.

Wir wollen nun einen chemischen Prozess nachahmen; daher stellen

wir die Aufgabe, aus einer Anzahl dieser Mischungen quantitativ eine Anzahl der anderen aus der oben aufgestellten Reihe herzustellen; doch lassen wir die Quantität der zu verwendenden resp. der zu erzeugenden Mischungen unbestimmt, so dass sie den Anforderungen des Problems entsprechend gewählt werden dürfen. Um die Ausführung der Aufgabe zu ermöglichen, denken wir uns, dass jede von den Mischungen leicht in ihre Bestandteile zerlegbar ist, so dass man aus diesen dann mit Leichtigkeit die neuen Mischungen herstellen kann. Unsere Aufgabe ist also eine höchst einfache. Die erste Frage ist, wieviel neue Mischungen von willkürlich vorgeschriebenem Gehalte hergestellt werden müssen, wenn von keinem Bestandteile ein unverbrauchter Rest übrig bleiben soll; man findet (wie weiter gezeigt werden soll) die Antwort, dass die Anzahl der ursprünglichen plus neuen Mischungen wenigstens um eins grösser sein muss, als die Anzahl der Bestandteile, dass sie also gleich oder grösser als $n+1$ sein müsse. Der Beweis ist im Wesen sehr einfach, aber rechnerisch etwas kompliziert, wenigstens nach chemischen Begriffen; er läuft darauf hinaus, dass n lineare Gleichungen, wenn sie unabhängig sind, auch wenigstens n Unbekannte enthalten müssen. Wer mathematische Auseinandersetzungen nicht liebt, möge die folgende Entwicklung überspringen, doch muss er sich damit begnügen, das eben vorweg genommene Resultat ohne Beweis zu glauben.

Wir bezeichnen die n Bestandteile mit $abc \ldots n$ und geben die Zusammensetzung der ersten Mischung durch

$$a_1 b_1 c_1 \ldots n_1$$

an, jene der zweiten durch $a_2 b_2 c_2 \ldots n_2$

. . . .

jene der i^{ten} durch $a_i b_i c_i \ldots n_i$

jene der $j = i + 1^{ten}$ durch $a_j b_j c_j \ldots n_j$.

Dabei sei die Zusammensetzung auf die Gewichtseinheit der Mischung bezogen, so dass allgemein

$$a_i + b_i + c_i + \cdots + n_i = 1 \text{ ist.}$$

Es sei die Anzahl der von der ersten Mischung anzuwendenden Gewichtseinheiten x_1, jene der zweiten x_2 etc., die der j^{ten} x_j. Die Quantitäten der erzeugten Mischungen mögen als negativ verbrauchte mit dem negativen Vorzeichen versehen werden, und es sei, um die Vorstellungen zu fixieren, von der letzten (j^{ten}) Mischung die Gewichtseinheit herzustellen.

Bei dem Mischungsprozesse, welchen wir ausführen wollen, bleibt die Summe der Mengen jedes einzelnen Bestandteils ungeändert, also

die algebraische Summe derselben $=0$. Nun enthält die Menge x_1 der ersten Mischung $x_1 a_1$ Gewichtseinheiten des Bestandteils a, $x_1 b_1$ Gewichtseinheiten des Bestandteils b etc. Entsprechendes gilt von der zweiten etc. bis i^{ten} Mischung; die letzte (als in der Gewichtseinheit erzeugt) giebt geradezu die Gehalte

$$-a_j - b_j - c_j \cdot \cdot \cdot \cdot - n_j.$$

Wir haben daher die n Gleichungen:

$$\begin{aligned}
x_1 a_1 + x_2 a_2 + x_3 a_3 + \dots + x_i a_i - a_j &= 0 \\
x_1 b_1 + x_2 b_2 + x_3 b_3 + \dots + x_i b_i - b_j &= 0 \\
x_1 c_1 + x_2 c_2 + x_3 c_3 + \dots + x_i c_i - c_j &= 0 \\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots & \\
x_1 n_1 + x_2 n_2 + x_3 n_3 + \dots + x_i n_i - n_j &= 0.
\end{aligned}$$

Die n Gleichungen enthalten also $i = j - 1$ Unbekannte $x_1 x_2 x_3 \dots x_i$. Nun können aus n solchen Gleichungen n Unbekannte berechnet werden. Die Aufgabe ist daher nur dann lösbar, wenn $i \geq n$ ist, wenn also die Anzahl $j = i + 1$ der Mischungen wenigstens $n + 1$ ist. Wäre die Anzahl der Mischungen grösser als $n + 1$, so bleibt die Aufgabe $j - 1 - n$-fach unbestimmt und lässt unendlich viele Lösungen zu. Hingegen wäre für $j < n + 1$ die Aufgabe $n + 1 - j$-fach überbestimmt, d. h. sie enthielte unvereinbare Forderungen.

Hat man also aus n chemisch indifferenten Bestandteilen bestehende Mischungen von willkürlich vorgeschriebener Zusammensetzung quantitativ ineinander umzuwandeln, so ist dies nur dann ausführbar, wenn man wenigstens über $n + 1$ solcher Mischungen verfügen darf.

7. Das eben gefundene Resultat muss auch in der umgekehrten Fassung gültig sein: Wenn die quantitative Umsetzung einer bestimmten Anzahl, z. B. j von Mischungen möglich ist, welche durchwegs willkürlich vorgeschriebene Zusammensetzung haben, so dürfen die Mischungen höchstens $j - 1$ Bestandteile enthalten. Die Anzahl Bestandteile muss also mindestens um eins kleiner sein als die Anzahl der Mischungen, deren quantitative Umsetzung in Betracht kommt.

Es ist offenkundig, dass diese Folgerung in keiner Weise auf chemische Prozesse anwendbar ist, denn bei diesen ist die Anzahl der Bestandteile keiner solchen Beschränkung unterworfen. Beispielsweise geben bei der Umsetzung zweier neutraler Salze in zwei andere vier Bestandteile vier reagierende Mischungen. Chlorsaures Kali kann Jodnatrium zu jodsaurem Natron oxydieren, während es selbst in Chlorkalium übergeht; dabei müssen also in vier reagierenden Mischungen mindestens fünf Bestandteile, etwa *Na*, *K*, *Cl*, *J* und *O* angenommen werden. Ein

grosser Teil der chemischen Kunst läuft ja überhaupt darauf hinaus, in den reagierenden Stoffen neue, unvermutete Bestandteile zu entdecken, und dieses Bestreben ist so oft von Erfolg begleitet, dass man unbedingt zugeben muss, dass zwischen der Anzahl der reagierenden Stoffe bei einer quantitativen Umsetzung und der Anzahl der Bestandteile keine Beziehung bestehen kann, welche diese letztere Anzahl irgendwie einschränkt.

Somit muss irgend eine von den Prämissen, welche wir bei dem unchemischen Exempel gemacht haben, falsch werden, wenn wir auf chemische Umsetzungen übergehen; es ist nicht schwer zu erkennen, dass die chemisch unzulässige Prämisse die Annahme ist, dass die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen willkürlich sei und einer Laune der Natur entspringe.

Man erkennt auch leicht, dass die Schwierigkeit, welche wir gefunden haben, sofort entfällt, wenn man die Zusammensetzung einer Mischung als bestimmt durch die Zusammensetzung der übrigen ansieht. Denn die Bedingung, an welcher wir festhalten, ist der quantitative Umsatz, weil ja kein Bestandteil verschwinden darf; was also an den einzelnen Bestandteilen übrig bleibt, vereinigen wir in der letzten Mischung. Ist $j < n + 1$, so werden $n + 1 - j$ Gehalte der letzten Mischung abhängig.

Durch diese Überlegungen ist erwiesen, dass in den Zahlen, welche die empirisch ermittelte Zusammensetzung der chemischen Verbindungen angeben, irgend welche Beziehungen statthaben müssen, weil die Anzahl der chemischen Bestandteile grösser sein kann als die Anzahl der ursprünglichen plus neugebildeten chemischen Individuen. Damit ist aber meines Erachtens den stöchiometrischen Gesetzen bereits der grösste Teil des Wunderbaren benommen.

8. Wir haben eben gesehen, dass die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen nicht willkürlich, also im mathematischen Sinne nicht unabhängig sein kann, und dass man die Zusammensetzung einer Mischung oder chemischen Verbindung teilweise oder ganz zu berechnen vermag, wenn die Anzahl der Bestandteile gleich oder grösser ist als jene der sich quantitativ umsetzenden Stoffe.

Ein denkwürdiges Beispiel einer solchen Berechnung in einem allerdings sehr einfachen Falle ist nun bereits hundert Jahre alt, und ist dem Begründer der Stöchiometrie J. B. Richter (1762—1807) zu verdanken [1]). Richter bemerkte, dass bei der Umsetzung „neutraler“

[1]) H. Kopp, Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit. S. 252 ff. (1873).

Salze weder Base noch Säure frei wird, und leitete hieraus die einfachen Proportionen ab. Hier geben zwei Basen und zwei Säuren vier binär zusammengesetzte Körper, während bei willkürlichen (wenn vielleicht auch binären) Mischungen an einem Umsatz wenigstens fünf Körper teilnehmen müssten. Aus zwei gegebenen Stoffen müssten im allgemeinen wenigstens drei neue hervorgehen.

Die Beziehung, in welcher die Gehalte der vier binären Verbindungen an den vier Bestandteilen stehen müssen, wenn ihre Umsetzung „glatt" aufgehen soll, ist leicht zu finden. Haben wir die Bestandteile $a\,b\,c\,d$, so können wir die Zusammensetzung der ersten binären Verbindung durch $a_1\,b_1$ angeben, c_1 und d_1 sind null. Die zweite Verbindung habe die Zusammensetzung $c_2\,d_2$, während a_2 und b_2 (ihre Gehalte an den ersten zwei Bestandteilen) null sind. Analog haben wir die dritte Verbindung z. B. $a_3\,c_3$ (b_3 und d_3 null), die vierte $b_4\,d_4$ ($a_4\,c_4$ null). Ist dann die Menge der ersten Verbindung x_1, jene der zweiten x_2, jene der dritten x_3 und endlich jene der letzten gleich der Einheit (negativ, weil entstehend), so haben wir die vier Gleichungen:

$$\begin{aligned}
x_1 a_1 \qquad\quad + x_3 a_3 \qquad\qquad &= 0\\
x_1 b_1 \qquad\qquad\qquad\qquad - b_4 &= 0\\
x_2 c_2 + x_3 c_3 \qquad\qquad &= 0\\
x_2 d_2 \qquad\qquad\qquad - d_4 &= 0.
\end{aligned}$$

Die drei ersten geben:

$$x_1 = \frac{b_4}{b_1} \qquad x_2 = \frac{a_1\,b_4\,c_3}{a_3\,b_1\,c_2} \qquad x_3 = -\frac{a_1\,b_4}{a_3\,b_1},$$

während nach der vierten $x_2 = \frac{d_4}{d_2}$ ist. Daher ist $\frac{a_1\,b_4\,c_3}{a_3\,b_1\,c_2} = \frac{d_4}{d_2}$ und weiter in Form einer Proportion

$$\frac{a_1}{b_1} : \frac{a_3}{c_3} = \frac{c_2}{d_2} : \frac{b_4}{d_4}.$$

Viel einfacher kann man die Lösung dieser Gleichungen erhalten, wenn man sich der Determinanten bedient: es ist einfach:

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_1 & 0 & a_3 & 0\\ b_1 & 0 & 0 & b_4\\ 0 & c_2 & c_3 & 0\\ 0 & d_2 & 0 & d_4 \end{vmatrix} = 0.$$

Die Schriften Richters stehen mir nicht zur Verfügung, und ich vermag daher nicht zu beurteilen, ob er sein Prinzip der Neutralität bloss für eine vereinzelt stehende, empirische Thatsache hielt, oder ob er sich bereits dessen bewusst war, dass es überhaupt eine Eigentüm-

lichkeit chemischer Vorgänge ist, eine geringere Anzahl reagierender Stoffe zu beanspruchen, als es nach der Mischungsformel für „physikalische“ resp. willkürlich zusammengesetzte Mischungen der Fall wäre, welche die gleiche Anzahl Bestandteile besitzen. Nach Kopps Angaben war Wenzel[1]) auf Grund eigener Analysen der Meinung, dass sich beim Umsatz von Neutralsalzen wirklich Überschüsse von Säure oder Base ergeben. Cavendish wusste zwar, dass der Umsatz ein glatter ist, scheint aber keine Konsequenzen daraus gezogen zu haben. Fischer, welcher die unnötig komplizierten Tabellen Richters in sehr zweckmässiger Weise vereinfachte, hielt Richters Prinzip jedenfalls für ein empirisches von sehr beschränkter Geltung, denn er hatte Bedenken, dieselbe Schlussweise auf Salze schwerer Metalle auszudehnen, da auf diese der Begriff der Neutralität nicht mehr anwendbar zu sein scheine.

Jedenfalls blieb Richters schöne Leistung völlig isoliert, und es ist später nie mehr ein Ausbau seiner Schlussweise versucht worden.

9. Der eben betrachtete Fall Richters zeigt, dass das Gesetz der einfachen Proportionen auch mit Mischungen nachgeahmt werden kann, welche sicherlich keine chemischen Individuen sind. Wenn man vier beliebige indifferente Stoffe zu vier binären Mischungen nach dem Schema ab, cd, ac und ad vereinigt und die Forderung stellt, dass die ersteren zwei fähig sein sollen, quantitativ in die beiden anderen überzugehen, so ist damit die Zusammensetzung einer von den Mischungen durch die drei anderen bestimmt, und muss nach einem Ansatz berechnet werden, welcher dem Gesetze der einfachen Proportionen entspricht.

Wir wollen nun auf dem gleichen Wege fortschreiten; wir wollen wissen, welche Beziehungen noch weiter in den Gehalten derartiger physikalischer Mischungen eingehalten werden müssten, wenn diese Mischungen ein analoges Verhalten wie chemische Verbindungen besitzen sollen.

Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir allerdings vorher wissen, welche Eigentümlichkeiten im allgemeinen chemischen Verbindungen zukommen.

Einige von diesen Eigentümlichkeiten sind bereits angeführt worden. Wir hatten zunächst hervorgehoben, dass sich die Zusammensetzung verschiedener Verbindungen der gleichen Bestandteile stets sprung-

[1]) loc. cit. S. 277.

weise ändert. Ferner haben wir gesehen, dass die Zusammensetzung aller chemischen Verbindungen konstant ist, und haben diesem Umstande bei unseren unchemischen Mischungsprozessen dadurch Rechnung getragen, dass wir auch nur Mischungen von bestimmter Zusammensetzung in Betracht zogen. Endlich haben wir hervorgehoben, dass die Anzahl Bestandteile gleich oder auch grösser sein darf als jene der ursprünglichen plus neugebildeten Stoffe.

Dieser letztere Satz ist in einem gewissen Sinne nur ein Ausdruck unserer Unwissenheit in chemischen Dingen. Wenn wir mit einer Anzahl chemischer Individuen von noch unerforschter Zusammensetzung zu operieren haben, so wissen wir eben gar nichts über die Anzahl der in ihnen vorkommenden Bestandteile, und müssen auch bei gut untersuchten Stoffen immer noch auf Überraschungen gefasst sein. So sind ja lange Zeit Alkalien und alkalische Erden für einfache Körper gehalten worden, und selbst zu einer Zeit, wo die chemische Analyse ziemlich fortgeschritten war, hat man ein Oxyd des Vanadiums für das Metall selbst gehalten. Niemand kann verbürgen, dass unsere Elemente ewig unzerlegbar bleiben werden.

Ein analoger, a priori evidenter Satz ist folgender: Jedes „Element" kann Verbindungen liefern, in welchen bestimmte andere Elemente fehlen. Es muss also Reaktionen geben, bei welchen das ganze in die Umsetzung eingegangene Quantum eines Bestandteiles sich so auf die neugebildeten Stoffe verteilt, dass wenigstens einer von ihnen diesen Bestandteil nicht aufnimmt. Wir haben in einem speziellen Falle diesen Satz stillschweigend mit Richter zur Anwendung gebracht, indem wir die Verbindungen als binär, also frei von je zwei Bestandteilen ansetzten. Doch soll er hier dem Folgenden zu liebe noch besonders hervorgehoben werden.

10. Wir wollen die Gesetze der möglichen, nicht allein der wirklich bekannten Verbindungen ableiten; daher kehren wir zu unseren unchemischen Mischungen zurück und legen ihnen keine anderen Beschränkungen auf, als diejenigen, welche sich aus den eben betonten, allgemeinen Eigenschaften chemischer Verbindungen ergeben. Es wäre verlockend, das Problem in möglichst allgemeiner Weise in Angriff zu nehmen; doch erscheint es lehrreicher und übersichtlicher, wenn man sich auf ein spezielleres Beispiel beschränkt, von welchem ausgehend jedermann leicht imstande ist, sich die Verallgemeinerung selbst hinzuzudenken.

Wir wollen daher bei vier Bestandteilen allein bleiben, und wollen

auch die Zusammensetzung der Verbindungen in einer Weise angeben, welche der allgemein üblichen, jedem Chemiker geläufigen besser angepasst ist. Bei der Wechselzersetzung von vier binären Verbindungen fanden wir die einfachen Proportionen und hatten

$$\frac{a_1}{b_1}:\frac{a_3}{c_3}=\frac{c_2}{d_2}:\frac{b_4}{d_4}.$$

Wir setzen nun für jeden Bestandteil eine besondere Einheit fest, indem wir statt $x_1 a_1 = -x_3 a_3$ geradezu $\pm A$ schreiben; ähnlich führen wir die Symbole B, C und D ein, so dass unsere vier binären Verbindungen der Bestandteile $a\,b\,c\,d$ sind

$$AB,\ CD,\ AC \text{ und } BD.$$

Die Reaktionsformel ist dann

$$AB + CD = AC + BD.$$

Nun existiere noch eine andere Mischung der Bestandteile a und b, in welcher der Gehalt an dem Bestandteile a ein anderer sei, z. B. A_i, so dass die Formel dieser Verbindung A_iB lautet. Betreffs des Koëffizienten i machen wir gar keine Voraussetzung, er bleibe ganz dem Zufalle überlassen. Nur zur Fixierung der Begriffe wollen wir sagen, dass i z. B. grösser ist als die Einheit. Er kann ebensogut eine ganze, als eine unecht gebrochene oder auch eine irrationale Zahl wie $\sqrt{2}$ oder $\sqrt{5}$ oder dergleichen sein.

Durch die Annahme der Existenz einer zweiten Mischung von a mit b erfährt unser System der chemisch möglichen Mischungen der vier indifferenten Bestandteile sofort eine bedeutende Erweiterung; denn es steht uns nichts im Wege einen Prozess anzubahnen, welcher dem ersten völlig analog ist:

$$A_iB + CD = A_iC + BD.$$

Somit ist auch A_iC eine mögliche Mischung der Bestandteile a und c.

Nun ist i grösser als die Einheit; daher ist auch folgende Umsetzung chemisch möglich

$$A_iB + CD = AC + A_{i-1}B + D$$

oder

$$A_iB + CD = AC + A_{i-1}BD$$

oder sonst irgend eine ähnliche. Dadurch ist aber wieder die Zusammensetzung neuer Mischungen von möglicher, chemisch nicht zu beanstandender Zusammensetzung gegeben.

Mit der chemisch möglichen Mischung von der Zusammensetzung $A_{i-1}B$ können wir analog verfahren, ohne irgendwie an die Grenzen des chemisch Möglichen anzustossen; ist $i-1$ noch grösser als 1, also $i > 2$, so ist der Prozess

$$A_{i-1}B + CD = AC + D + A_{i-2}B$$

jedenfalls möglich, wodurch wir wieder auf eine neue Verbindung $A_{i-2}B$ kommen. Natürlich kann man auch nach der umgekehrten Richtung vorgehen und die Gehalte der Mischungen an a vergrössern, indem man beispielsweise den Prozess ansetzt

$$A_iB + AB = A_{i+1}B_2 = 2\,A_{\frac{i+1}{2}}B.$$

Alle die möglichen ab-Mischungen sind natürlich auch in ac möglich. Hätten wir also schliesslich $i-n$ kleiner als die Einheit, wo n eine ganze Zahl wäre, so wäre auch noch

$$A_{i-n}B + CD = A_{i-n}C + BD$$

und damit weiter

$$AB + CD = A_{i-n}C + A_{1-i+n}B + D.$$

Ein Ende dieser chemisch möglichen Prozesse ist nicht abzusehen; sobald wir also zu den bereits angenommenen vier binären Mischungen der vier Bestandteile $abcd$, welche den einfachen Proportionen gehorchen, eine einzige neue Mischung hinzufügen, so haben wir damit auch schon eine unbegrenzte Anzahl chemisch möglicher Mischungen mitbestimmt.

Wir sind offenbar berechtigt, das oben breit dargelegte Verfahren zur Aufsuchung der Formeln für chemisch mögliche Mischungen in der Weise zu vereinfachen, dass wir die Gehalte an dem Bestandteile a (bezogen auf einen fixen Gehalt an b, c oder d) geradezu durch wiederholtes Addieren und Subtrahieren der Indices i und 1 erheben; wir dürfen dabei nur nie auf einen negativen Gehalt kommen, weil ein solcher keinen chemischen Sinn hat. Haben nun i und 1 ein gemeinsames Mass, so werden wir selbstverständlich auf die einfachen und multiplen Proportionen kommen, und alle die möglichen Gehalte an a werden geometrisch durch eine Punktreihe mit gleichen Abständen darstellbar sein. Ist aber der Index i irrational, so sind auf diese Weise alle denkbaren Werte aus der kontinuierlichen Reihe von null bis ∞ darstellbar.

Unsere Reihe von physikalischen Mischungen, mit welcher wir das Verhalten chemischer Verbindungen in einzelnen wesentlichen Eigenschaften nachahmen, wird also in diesem Falle eine kontinuierliche Folge aller denkbaren Gehalte geben, und findet sich damit im krassen Widerspruche mit den chemischen Verbindungen, deren Zusammensetzung sich doch, bei aller möglichen Mannigfaltigkeit, **sprungweise** ändert. Somit sind bei chemischen Verbindungen irrationale Verhältnisse derselben Bestandteile, bezogen auf den gleichen Gehalt eines anderen Be-

standteiles, unmöglich, weil mit anderen allgemeinen Eigenschaften chemischer Verbindungen unverträglich.

Damit ist aber das Gesetz der multiplen Proportionen für chemische Verbindungen bewiesen: Nimmt man solche Mengen verschiedener Verbindungen mit gemeinsamen Bestandteilen, dass ein Bestandteil in gleicher Menge vorhanden ist, so haben die Quantitäten eines jeden in der Reihe mehrmals vorkommenden Bestandteiles ein endliches grösstes gemeinsames Mass.

Kladno, den 11. Februar 1897.

Ueber die Geschwindigkeit der Esterbildung und Esterzersetzung.

Von

Osc. Knoblauch.

Die Esterbildung ist bereits in verschiedener Hinsicht experimentell und theoretisch erforscht worden[1]). Bildet sie doch ein typisches Beispiel für solche chemischen Reaktionen, welche nicht bis zum vollständigen Umsatz der vorhandenen reagierenden Substanzmengen vor sich gehen, vielmehr bereits vorher bei einem bestimmten Punkte Halt machen. Bringt man z. B. 1 Mol Äthylalkohol und 1 Mol Essigsäure zusammen, so schreitet die Reaktion so weit vor, bis im End- und Gleichgewichtszustande die Mischung die Zusammensetzung zeigt:

$$\tfrac{1}{3}\text{ Mol Alkohol} + \tfrac{1}{3}\text{ Mol Säure} + \tfrac{2}{3}\text{ Mol Ester} + \tfrac{2}{3}\text{ Mol Wasser.}$$

Dieser Gleichgewichtszustand kann nun nach den Versuchen von Berthelot und Péan de Saint-Gilles sowohl in der Weise erreicht werden, dass man 1 Mol Alkohol und 1 Mol Säure aufeinander einwirken lässt (Reaktion A), wie dass man 1 Mol Äthylacetat nnd 1 Mol Wasser zusammenbringt (Reaktion B).

Nach der Hypothese von Guldberg und Waage erklärt sich diese Erscheinung in der Weise, dass bei der Esterbildung zwei Reaktionen nebeneinander hergehen, indem einerseits durch gegenseitige Einwirkung von Alkohol und Säure sich Wasser und Ester bilden, sich die letzteren beiden andererseits aber auch rückwärts in Alkohol und Säure umsetzen. Die vorhandenen Stoffe sollen also entsprechend der Gleichung:

$$\text{Alkohol} + \text{Säure} \rightleftarrows \text{Ester} + \text{Wasser}$$

sowohl in der Weise aufeinander wirken, dass die Reaktion im Sinne des Pfeiles von links nach rechts, wie dass sie von rechts nach links

---

[1]) Vergl. u. a.: Berthelot und Péan de Saint-Gilles, Ann. de chim. et de phys. (3) **65**, 385 (1862); (3) **66**, 5 (1862); (3) **68**, 225 (1863). — Menschutkin, Ann. de chim. et de phys. (5) **20**, 288 (1880); (5) **23**, 14 (1881); (5) **30**, 81 (1883). — Ostwald, Journal für prakt. Chemie (2) **28**, 449 (1883). — Guldberg und Waage, Journal für prakt. Chemie (2) **19**, 69 (1879). — van't Hoff, Berl. Ber. **10**, 669 (1877).

erfolgt. Nachdem der erwähnte Gleichgewichtszustand erreicht ist, findet eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der Mischung nicht mehr statt, und zwar tritt dieser Zustand dann ein, wenn alle vier reagierenden Komponenten in solchem Mengenverhältnisse zugegen sind, dass pro Zeiteinheit ebenso viel Alkohol und Säure zersetzt, wie aus Ester und Wasser zurückgebildet wird, dass also die beiden im entgegengesetzten Sinne verlaufenden Reaktionen sich in ihrer Wirkung gerade aufheben.

Die bisherigen eingehenden Beobachtungen der Esterbildung beschränken sich ausschliesslich auf die Untersuchung der Reaktion (A), also auf die Bestimmung der Geschwindigkeit, mit welcher sich bei Einwirkung von Alkohol auf Säure der Ester bildet. Für die Reaktion (B) ist bisher nur der Gleichgewichtszustand festgestellt worden. Und doch lässt sich unmittelbar übersehen, dass der strenge Nachweis für die Richtigkeit der Annahme von Guldberg-Waage erst dadurch geführt werden kann, dass neben der Reaktion (A) auch noch die Reaktion (B) in ihrem zeitlichen Verlaufe untersucht, also die Geschwindigkeit bestimmt wird, mit welcher bei Wechselwirkung von Ester und Wasser sich der Ester zersetzt.

Bezeichnet nämlich k den Koëffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn ein Umsatz entsprechend obiger Gleichung und zwar von links nach rechts erfolgt, und k' den entsprechenden Koëffizienten für die entgegengesetzte Reaktion, so ist die Geschwindigkeit der Esterbildung bei der Reaktion (A) und die Geschwindigkeit der Esterzersetzung bei der Reaktion (B) nach dem Massenwirkungsgesetze, ausser von den vorhandenen Substanzmengen, von den beiden Konstanten k und k' abhängig. Denn die totalen Reaktionsgeschwindigkeiten stellen sich dar als Differenzen zweier partieller Geschwindigkeiten. Die Untersuchung beider Reaktionen (A) und (B) liefert somit zwei voneinander unabhängige Methoden der Bestimmung der beiden Grössen k und k'. Falls die Annahme von Guldberg-Waage richtig ist, müssen beide Methoden für k bezw. k' die gleichen Werte ergeben.

Die nachstehend mitgeteilten Beobachtungen bestätigen vollauf diese Annahme, indem die Untersuchung der beiden Reaktionen in der That für die Konstanten k bezw. k' die nämlichen Werte ergab. Die Beobachtungen beziehen sich auf Äthylalkohol und Essigsäure einerseits, Wasser und Äthylacetat andererseits.

Vor Mitteilung der Beobachtungsdaten mögen die betreffenden Differentialgleichungen aufgestellt und integriert werden.

Reaktion (A). Wechselwirkung zwischen Alkohol und Säure.

Aus Gründen, welche weiter unten (S. 272) angegeben sind, wurde die Reaktion in der Weise eingeleitet, dass eine gewisse Säuremenge zu einer äquimolekularen Mischung von Alkohol und Wasser hinzugefügt wurde. — Bezeichnen A, W und S, bez. die in der Volumeneinheit (Liter) enthaltene Molekelzahl von Alkohol, Wasser und Säure, also derer sogen. aktiven Massen, und bedeutet x die zur Zeit t umgesetzte Säuremenge, so sind zu dieser Zeit die aktiven Massen von

Alkohol,	Säure,	Wasser	und Ester, bez.
$(A-x)$,	$(S-x)$	$(W+x)$	x.

Die Differentialgleichung für x lautet

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)(S-x) - k'(W+x)\,x, \tag{1}$$

worin k und k' die oben angegebene Bedeutung haben.

Setzt man zur Abkürzung:

$$\Sigma_1 = kA + kS + k'W \text{ und } Q_1 = \sqrt{(kA+kS+k'W)^2 - 4k(k-k')A.S},$$

so lässt sich die Differentialgleichung auf die Form bringen:

$$dt = \frac{dx.2(k-k')}{Q_1}\left(\frac{1}{2(k-k')x - \Sigma_1 - Q_1} - \frac{1}{2(k-k')x - \Sigma_1 + Q_1}\right).$$

Die Integration liefert

$$t = \frac{1}{Q_1} \log \text{nat} \frac{\Sigma_1 + Q_1 - 2(k-k')x}{\Sigma_1 - Q_1 - 2(k-k')x} \cdot \frac{\Sigma_1 - Q_1}{\Sigma_1 + Q_1},$$

indem sich die Integrationskonstante aus der Bedingung bestimmt, dass für $t=0$ auch $x=0$ ist.

Die Gleichung enthält die beiden Konstanten k' und k; es empfiehlt sich für die weiteren Betrachtungen, statt derselben k' und das Verhältnis $\frac{k}{k'} = c$ einzuführen. Benutzt man dabei zur Abkürzung die Bezeichnungen

$$\sigma_1 = \frac{\Sigma_1}{k'} = cA + cS + W$$

$$\text{und } q_1 = \frac{Q_1}{k'} = \sqrt{(cA+cS+W)^2 - 4c(c-1)AS},$$

so geht die letzte Gleichung über in:

$$t.k'.q_1 = \log \text{nat} \frac{\sigma_1 + q_1 - 2(c-1)x}{\sigma_1 - q_1 - 2(c-1)x} \cdot \frac{\sigma_1 - q_1}{\sigma_1 + q_1}. \tag{2}$$

Diese Gleichung enthält 1. implicite in q_1 und σ_1 die bekannten Grössen A, S und W, 2. die aus der Beobachtung des Reaktionsverlaufes sich ergebenden Werte von t und x, d. h. der zur Zeit t umgesetzten Säuremenge x, 3. die Unbekannten c und k'.

Für diese beiden Unbekannten dient als zweite Bestimmungsgleichung die Gleichung des Gleichgewichtes. Für einen bestimmten Wert von x — er werde mit ξ bezeichnet — erreicht ja die Reaktion ihr Ende, d. h. es ist $\frac{dx}{dt}=0$.

Aus der obigen Differentialgleichung (1) folgt also

$$k(A-\xi)(S-\xi)-k'(W+\xi)\xi=0$$

oder

$$c(A-\xi)(S-\xi)=(W+\xi)\xi. \tag{3}$$

Die beiden Gleichungen (2) und (3) genügen zur Berechnung der Grössen k' und c und somit der beiden Geschwindigkeitskoëffizienten k und k'.

Reaktion (B). Wechselwirkung zwischen Wasser und Ester.

Diese Reaktion werde in entsprechender Weise eingeleitet, wie oben die Reaktion (A), indem eine bestimmte Estermenge zu einer äquimolekularen Alkohol-Wasser-Mischung hinzugefügt wird. Bedeuten wiederum A und W die aktiven Massen von Alkohol und Wasser, ferner E diejenige des Esters und endlich y die zur Zeit t bereits zersetzte Estermenge, so sind in diesem Zeitpunkte die aktiven Massen der vier Komponenten: Wasser, Ester, Alkohol, Säure, bez. $(W-y)$, $(E-y)$, $(A+y)$, y. Für die Geschwindigkeit der Esterzersetzung gilt demnach bei Einführung der beiden Geschwindigkeitskoëffizienten k und k' die Differentialgleichung:

$$\frac{dy}{dt}=k'(W-y)(E-y)-k(A+y)y. \tag{4}$$

Die Integration derselben geschieht, wie oben bei Reaktion (A), mittels Partialbruch-Zerlegung; die Integrationskonstante bestimmt sich aus der Bedingung: $y=0$ für $t=0$. Bei Einführung folgender Abkürzungen:

$$c=\frac{k}{k'},\quad \sigma_2=W+E+cA,\quad q_2=\sqrt{(W+E+cA)^2+4(c-1)WE}$$

lässt sich das Resultat der Integration auf die Form bringen:

$$t.k'q_2=\log\text{ nat }\frac{q_2+\sigma_2+2(c-1)y}{q_2-\sigma_2-2(c-1)y}\,\frac{q_2-\sigma_2}{q_2+\sigma_2}. \tag{5}$$

Die Gleichung (5) enthält 1. in σ_2 und q_2 die bekannten Grössen W, E und A, 2. die aus der Beobachtung des Reaktionsverlaufes sich ergebenden zusammengehörigen Werte von t und y, 3. die unbekannten Grössen k' und $c\left(=\frac{k}{k'}\right)$.

Zur Bestimmung der letzten zwei Grössen dient ausser der Gleichung (5) noch die Gleichgewichtsgleichung. Die Reaktion gelangt zum Stillstand, d. h. es ist dauernd $\frac{dy}{dt} = 0$, sobald y einen gewissen Wert erreicht hat. Werde derselbe mit η bezeichnet, so ergiebt sich aus Gleichung (4):

$$\left.\begin{array}{l} k'(W-\eta)(E-\eta) - k(A+\eta)\eta = 0 \\ \text{oder} \quad (W-\eta)(E-\eta) - c(A+\eta)\eta = 0 \end{array}\right\}. \qquad (6)$$

Die Gleichungen (5) und (6) liefern die zweite Berechnungsmethode der Geschwindigkeitskoëffizienten k und k'.

Bei der experimentellen Untersuchung der beiden Reaktionen (A) und (B) ist dafür zu sorgen, dass dieselben unter identischen, während der Dauer der Beobachtung unveränderlichen Versuchsbedingungen verlaufen. Es sind daher hauptsächlich zwei Punkte zu berücksichtigen.

1. Beide Reaktionen werden hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit wesentlich durch die Gegenwart von Katalysatoren beeinflusst. Da die Essigsäure bis zu einem gewissen Grade elektrolytisch dissociiert ist, so unterliegt die Reaktion (A) der katalytischen Einwirkung der Wasserstoffionen der Essigsäure und des Wassers, während bei der Reaktion (B) nur die H-Ionen des Wassers zugegen sind, deren katalytische Wirkung wegen ihrer äusserst geringen Menge kaum in Betracht kommt. Um daher beide Reaktionen unter identischen Verhältnissen verlaufen zu lassen, empfiehlt es sich, sowohl der Alkohol-Säure-, wie der Wasser-Ester-Mischung einen Katalysator (etwa HCl) zuzusetzen.

2. Leitet man die Reaktionen in der Weise ein, dass man ausser dem Katalysator nur die beiden dazu nötigen Substanzen zusammengiebt, also Alkohol und Säure bei (A), Wasser und Ester bei (B), so würde — abgesehen davon, dass die Versuchstemperatur bis auf etwa 200° gesteigert werden müsste, um die gegenseitige Löslichkeit von Wasser[1]) und Ester soweit zu erhöhen, dass sie ein homogenes System bilden — die Versuchsanordnung noch nicht vollkommen sein. Denn in beiden Fällen ändert sich mit dem Fortschreiten der Reaktion das Medium, innerhalb dessen die Zustandsänderungen vor sich gehen.

Theoretisch ist dieser Umstand leicht dadurch zu beseitigen, dass man die Reaktionen in einem indifferenten Lösungsmittel zustande kommen lässt. Praktisch bietet sich die Schwierigkeit, ein Lösungsmittel zu finden, in welchem sich erstens alle vier Körper: Alkohol, Säure, Wasser und Ester in hinreichender Weise lösen, und welches ferner von der als Katalysator wirkenden Chlorwasserstoffsäure nicht chemisch angegriffen wird.

[1]) Vergl. Berthelot und Péan de St. Gilles, l. c.

Ein Ausweg lässt sich finden, indem man bei (A) die Essigsäure und ebenso bei (B) das essigsauere Äthyl mit einer grösseren Menge von Wasser und Alkohol zusammenbringt. Alsdann ändern sich die Mengen der letzteren beiden während des Reaktionsverlaufes nicht wesentlich, und die Ester-Bildung und Zersetzung findet in einem Medium statt, dessen Beschaffenheit als unveränderlich aufgefasst werden kann.

Im nachstehenden sind die Resultate zweier Beobachtungsreihen mitgeteilt, welche unter Berücksichtigung der angegebenen Gesichtspunkte angestellt worden sind.

Reaktion A. Wechselwirkung zwischen Äthylalkohol und Essigsäure.

Eine abgewogene Menge Essigsäure (3·001 g) wurde mit einer äquimolekularen Mischung von Äthylalkohol und Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Die letztere enthielt HCl gelöst, deren Menge durch Vorversuche passend so gewählt war, dass die Reaktion weder zu schnell noch zu langsam verlief. Die so erhaltene Lösung I. befand sich während der Dauer der Beobachtung in einem Ostwaldschen Thermostaten von der Temperatur 25°. Von Zeit zu Zeit wurde 1 ccm der Lösung herausgenommen und mit Barytwasser titriert. Das Barytwasser wurde gegen Bernsteinsäure eingestellt und ergab sich zu $\frac{1}{16 \cdot 35}$ normal.

Die im Liter der Lösung enthaltene Molekelzahl war für Essigsäure $S = 1$, für Alkohol $A = 12 \cdot 756$, für Wasser $W = 12 \cdot 756$.

Die erste Reihe der nachstehenden Tabelle enthält die Beobachtungszeiten, gerechnet in Minuten.

Die zweite Reihe enthält die zur Titration von 1 ccm der Lösung I nötigen Kubikcentimeter Barytwasser. Der zur Zeit $t = 0$ gehörige Wert des Anfangstiters ist in folgender Weise berechnet: Die Lösung war bezüglich der Essigsäure normal, zur Titration dieser Säure allein wären demnach nötig gewesen: 16·35 ccm Barytwasser. Hierzu ist die zur Titration der Chlorwasserstoffsäure nötige Barytmenge hinzu zu addieren. Aus dem experimentell bestimmten Titer der Alkoholwassermischung berechnet sich diese Menge zu 8·02 ccm. Der Anfangstiter ist demnach $16 \cdot 35 + 8 \cdot 02 = 24 \cdot 37$ ccm.

Die dritte Reihe enthält die Differenzen Δ der einzelnen Beobachtungen gegen den Anfangstiter. Die Werte von Δ ergeben nach Division mit 16·35 die Molekelzahl umgesetzter Essigsäure bez. gebildeten Esters, d. h. also die zu den verschiedenen Werten von t zugehörigen Werte von x [vgl. Gleichung (1) und (2)].

Für den Gleichgewichtszustand, welcher nach etwa 24 Stunden er-

reicht war, ergab sich als Endtiter 12·68, also $\Delta = 11{\cdot}69$ ccm. In Gleichung (3) ist demnach $\xi = 11{\cdot}69/16{\cdot}35$, und es berechnet sich daher $c = \frac{k}{k'} = 2{\cdot}81$. — Für dies Verhältnis der Geschwindigkeitskoëffizienten ergab die unten mitgeteilte Beobachtungsreihe der Reaktion (B) den Wert 2·67 [1]). — Legt man den Mittelwert $\left(\frac{k}{k'} = 2{\cdot}74\right)$ dieser beiden Beträge zu Grunde, so erhält man mit Hilfe der Gleichung (2) für $k'.10^4$ aus den einzelnen Beobachtungen die in der **vierten** Reihe der Tabelle angegebenen Werte. Gleichung (2) nimmt dabei nach Einsetzung der betreffenden Zahlenwerte die Form an:

$$k' = \frac{1}{t.47{\cdot}975.0{\cdot}4343} \cdot \log \frac{98{\cdot}422 - 3{\cdot}48x}{2{\cdot}472 - 3{\cdot}48x} \cdot \frac{2{\cdot}472}{98{\cdot}422};$$

log bezeichnet dekadische Logarithmen.

Zeit in Minuten	ccm Barytwasser	Δ	$k'.10^4$
0	[24·37]	0	
44	22·20	2·17	0·96
53	21·71	2·66	1·00
62	21·35	3·02	0·99
70	20·89	3·48	1·04
108	19·50	4·87	1·02
117	19·26	5·11	1·01
124	19·01	5·36	1·02
148	18·29	6.08	1·02
155	18·10	6·27	1·03
313	15·15	9·22	1·04
322	15·08	9·29	1·03
374	14·59	9·78	1·02
384	14·50	9·87	1·02
433	14·12	10·25	1·02
442	14·09	10·28	1·01
∞	12·68	11·69	

Innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler stimmen die Werte von k' gut miteinander überein und geben als Mittelwert: $1{\cdot}01.10^{-}$.

Reaktion B. Wechselwirkung zwischen Wasser und Äthylacetat.

Eine abgewogene Menge Äthylacetat[2]) (4·402 g) wurde mit der bereits oben benutzten, *HCl*-haltigen Mischung von Alkohol und Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Die so entstandene Lösung II blieb, analog wie

[1]) Aus den Beobachtungen von **Berthelot** und **Péan de Saint-Gilles** ergiebt sich $\frac{k}{k'} = 4$. Durch den Zusatz der Chlorwasserstoffsäure, welcher bei obigen Beobachtungen angewandt wurde, nimmt also $\frac{k}{k'}$ einen kleineren Wert an.

[2]) Das Präparat war bezogen von C. A. F. **Kahlbaum** in Berlin.

bei der Reaktion (A), dauernd im Thermostaten von der Temperatur 25°; von Zeit zu Zeit wurde 1 ccm der Lösung herausgenommen und mit 1/16·35 *n*-Barytwasser titriert. Die aktiven Massen waren für Äthylacetat $E = 1$, Wasser $W = 12{\cdot}215$, Äthylalkohol $A = 12{\cdot}215$.

Die erste Reihe der nachstehenden Tabelle enthält die Beobachtungszeiten t, nach Minuten gerechnet.

Die zweite Reihe enthält die Anzahl ccm Barytwasser, welche 1 ccm der Lösung zu der betreffenden Zeit zur Titration gebrauchte. Ein Teil derselben dient zur Neutralisation der aus dem Ester gebildeten Essigsäure, der Rest zur Titration der als Katalysator wirkenden Chlorwasserstoffsäure. Letzterer berechnet sich unter Berücksichtigung des Titers der *HCl*-haltigen Alkohol-Wasser-Mischung und der von derselben zur Herstellung der Lösung II benutzten Menge zu 7·68 ccm[1]). Dementsprechend beginnt die zweite Reihe der Tabelle mit dem Werte [7·68]; derselbe ist berechnet, nicht beobachtet und deshalb eingeklammert.

Die dritte Reihe enthält die Zunahmen $\varDelta$ des Barytverbrauches. Aus den Werten von $\varDelta$ erhält man durch Division mit 16·35 die Anzahl g-Mol Ester pro Liter, welche sich innerhalb der zugehörigen Zeit t zersetzt, bezw. g-Mol Essigsäure, welche sich gebildet haben, d. h. also den zu t gehörigen Wert von y der Gleichung (5).

Der Gleichgewichtszustand war nach ungefähr 48 Stunden erreicht; der Endtiter betrug 12·00, für den Gleichgewichtszustand ist also $\varDelta = 4{\cdot}32$. In der Gleichung (6) ist demnach $\eta = 4{\cdot}32/16{\cdot}35$ zu setzen, und es ergiebt sich daraus für c der Wert

$$c = \frac{k}{k'} = 2{\cdot}67.$$

Dieser Wert von $\frac{k}{k'}$ ist mit dem bei der Reaktion (A) oben erhaltenen Werte zum arithmetischen Mittel 2·74 vereinigt worden, um mit Hilfe der den Reaktionsverlauf beherrschenden Gleichung (5) aus den einzelnen Beobachtungen den Wert von k' zu berechnen. Die erhaltenen Werte stehen in der vierten Reihe der nachstehenden Tabelle. Die Gleichung (5) nimmt nach Einsetzung der Zahlenwerte von E, W, A und c die Form an:

$$k' = \frac{1}{t . 47{\cdot}585 . 0{\cdot}4343} \cdot \log \frac{94{\cdot}268 + 3{\cdot}48\, y}{0{\cdot}902 - 3{\cdot}48\, y} \cdot \frac{0{\cdot}902}{94{\cdot}268}.$$

log bedeutet wiederum dekadische Logarithmen.

[1]) Der *HCl*-Gehalt der Lösung II ist etwas kleiner als derjenige der Lösung I. Der geringe Unterschied beider kann vernachlässigt werden.

Zeit in Minuten	ccm Barytwasser	Δ	$k'.10^4$
0	[7·68]	0	
78	8·95	1·27	0·97
86	9·09	1·41	1·00
94	9·20	1·52	1·00
131	9·61	1·93	0·98
138	9·72	2·04	1·01
162	9·92	2·24	0·98
169	9·99	2·31	0·99
342	11·02	3·34	0·96
348	11·10	3·42	1·00
405	11·32	3·64	1·02
415	11·35	3·67	1·02
458	11·41	3·73	0·98
464	11·48	3·80	1·03
∞	12·00	4·32	

Die Werte von k' stimmen wiederum innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler miteinander überein[1]) und geben als Mittelwert:

$$k' = 0{\cdot}99\,.\,10^{-4}.$$

Die beiden für k' erhaltenen Mittelwerte $1{\cdot}01.10^{-4}$ und $0{\cdot}99{\cdot}10^{-4}$ stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut zusammen und führen zu dem Ergebnis, dass in der That die Beobachtung der Wechselwirkung zwischen Äthylalkohol und Essigsäure einerseits und diejenige zwischen Äthylacetat und Wasser andererseits für die Geschwindigkeitskoëffizienten k der Esterbildung bezw. k' der Esterzersetzung die nämlichen Werte ergeben. Die Annahme, dass bei den Reaktionen (A) und (B) zwei Umsetzungen gleichzeitig und im entgegengesetzten Sinne verlaufen, findet somit durch die experimentelle Untersuchung ihre volle Bestätigung.

Eine zweite Beobachtungsserie führte zu dem gleichen Ergebnis.

Ich benutze gern die Gelegenheit, Herrn Professor **Ostwald**, in dessen Laboratorium die mitgeteilten Beobachtungen angestellt wurden, für das der Untersuchung geschenkte Interesse auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Leipzig, II. chemisches Universitäts-Laboratorium,
Februar 1897.

[1]) Im obigen ist stillschweigend vorausgesetzt worden, dass die zugesetzte Chlorwasserstoffsäure nur als Katalysator wirkt und nicht wie die Essigsäure an der Esterbildung beteiligt ist. Diese Annahme ist berechtigt, da nach den Versuchen von A. Villiers [Ann. de chim. et de phys. (5) **21**, 72 (1880)] die Esterbildung (und noch mehr die Esterzersetzung) der HCl bei Anwesenheit von Wasser und bei der Temperatur von 25° so langsam erfolgt, dass sie während der oben verwandten Beobachtungsdauer vernachlässigt werden kann.

Ueber den Molekulardruck. II.

Von

Dr. G. Bakker in Schiedam.

Durch Integration der thermodynamischen Gleichung

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p = \left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T$$

erhält man:

$$p = Tf(v) - T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T dT.$$

Wenn ε eine Temperaturfunktion wäre, so würde $p = Tf(v)$. Ich habe darum früher $Tf(v)$ den thermischen Druck genannt und geschrieben:

$$p = Tf(v) - K. \tag{1}$$

K wird also der Molekulardruck.

Das Differential der Energie wird nun [1]):

$$d\varepsilon = dh + d\int\left(K - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v\right)dv.$$

$\frac{dh}{dT}$ ist die absolute Wärmekapazität und eine Temperaturfunktion. h nennen wir weiter die thermische Energie und den übrigen Teil der Energie die potentielle Energie und schreiben:

$$d\varepsilon = dh + dV, \tag{2}$$

also

$$V = \int\left(K - T\frac{dK}{dT}\right)_v dv \qquad (T = \text{konstant.})$$

Weil h eine Temperaturfunktion darstellt, haben wir $\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T = \left(\frac{dV}{dv}\right)_T$ und also kraft der Gleichung $\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p$:

$$\left(\frac{dV}{dv}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p.$$

Aus Gleichung (1) folgt nun

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p = K - T\left(\frac{dK}{dT}\right), \tag{3}$$

---

[1]) Diese Zeitschr. (5) **12**, 672. (1893.)

und deshalb:
$$\left(\frac{dV}{dv}\right)_T = K - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v. \tag{4}$$

Kann man die Energie V auffassen wie eine potentielle Energie der Anziehungskräfte der Molekeln, so habe ich früher gezeigt, dass man auch die Beziehung $dK = -\varrho dV_1$ hat, wenn V_1 das Potential der Molekularkräfte darstellt. Also:
$$\tfrac{1}{2}\,dK = -\varrho dV. \tag{5}$$

Wir haben in diesem Falle gleichzeitig die beiden Gleichungen
$$\left(\frac{dV}{dv}\right)_T = K - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v \quad \text{und} \quad \frac{1}{2}\left(\frac{dK}{dv}\right)_T = -\varrho\left(\frac{dV}{dv}\right)_T \qquad \left\{\varrho = \frac{1}{v}\right\}.$$

Das giebt durch Elimination von $\left(\frac{dV}{dv}\right)_T$:
$$T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v - \frac{1}{2}v\left(\frac{dK}{dv}\right)_T - K = 0.$$

Durch Integration dieser Gleichung auf die bekannte Weise erhält man die allgemeine Lösung:
$$K = T\varphi(v^2.T),$$

wo φ eine willkürliche Funktion von $v^2.T$ bedeutet. Soll der Molekulardruck durch eine Volumfunktion dargestellt werden, so ist die einzige Auflösung:
$$K = T\cdot\frac{a}{v^2.T} = \frac{a}{v^2}, \qquad (a = \text{Konstante})$$

oder die van der Waalssche Form.

Referate.

13. Erinnerungsvorlesungen an A. W. Hofmann, von Lord Playfair, Sir F. A. Abel, Dr. W. H. Perkin und H. E. Armstrong (Journ. Chem. Soc. 1896, 575—732). Einem schönen Gebrauche der Londoner chemischen Gesellschaft zufolge haben die genannten Männer in einer dem Andenken des grossen Chemikers gewidmeten Sitzung ein Bild von seiner vielseitigen Thätigkeit zu geben unternommen. Während der erstgenannte die Hervorrufung des allgemeinen Interesses an der wissenschaftlichen Chemie in England durch Liebig schildert, welche in der Gründung des Royal College of Chemistry, an das Hofmann berufen wurde, gipfelte, giebt der zweite ein lebhaftes Bild von der Thätigkeit der neugegründeten chemischen Schule nach Liebigs Muster und der Persönlichkeit ihres Leiters. Perkin behandelt die Entstehungsgeschichte der Anilinfarbstofftechnik und Armstrong giebt eine sorgfältige und eingehende Analyse des gesamten wissenschaftlichen Werkes des Gefeierten. Insgesamt haben wir es mit einem wertvollen und interessanten Beitrag zur Geschichte der neueren Chemie zu thun.

W. O.

---

14. Über die Dimensionen der elektrischen und magnetischen Grössen, von P. Joubin (Journ. d. Phys. [3] **5**, 398—401. 1896). Macht man die willkürliche Voraussetzung, dass die elektrischen und magnetischen Grössen rein mechanische sind, so kann man folgenden Schluss auf ihre Dimension ziehen. Im üblichen System tritt die Masse mit dem Exponenten $^1/_2$ auf; die Länge enthält den Exponenten $^1/_2$ nur, wenn gleichzeitig die Masse vorkommt, die Zeit hat stets einen ganzzahligen Exponenten. Die gebrochenen Exponenten von M und L erscheinen nur, wenn K (die Dielektrizitätskonstante) in der Formel enthalten ist. Daraus folgt, dass die Dimension von K in L und M unpaar sein muss, in T paar; das Gleiche gilt für die Magnetisierungskonstante K', da KK' die Dimension $L^2 T^{-2}$ hat; gleichzeitig muss M auch einen unpaaren Exponenten haben, der dem von M in K mit entgegengesetztem Zeichen gleich ist. Dieser Exponent kann ± 1 gesetzt werden, da in der Mechanik keine andere Dimension der Masse auftritt. Somit erhalten wir folgende Dimensionsformeln:

$$K = M^{-1} L^{2p-1} T^{2q}. \qquad K' = M L^{-(2p+1)} T^{-(2q-2)}.$$

Für den Exponenten von L hat man nach Analogie mit der Mechanik ± 1 oder ± 3, für $T \pm 2$ oder 0. Dies giebt 24 Kombinationen, von denen 12 wegfallen, weil sie bloss eine Vertauschung von K und K' ergeben. Von den übrigen 12 findet der Verf. nur eine, die eine mechanische Bedeutung ergiebt, und zwar

$$K = M^{-1} L T^2 \qquad K' = M L^{-3},$$

und zwar ist K ein Kompressionskoëffizient (reziprok einem Elastizitätskoëffizienten) und K' eine Dichte; in der Newtonschen Formel für die Schallgeschwindigkeit $v = \sqrt{\frac{e}{d}}$ haben e und d gerade diese Dimensionen.

Die Einführung dieser Dimensienen in die elektrischen Grössen lässt das elektrostatische Feld als einen Druck, das Potential als eine Oberflächenspannung, die elektrische Flächendichte als eine reine Zahl, das magnetische Feld als eine Linie u. s. w. erscheinen. Weitere Bemerkungen müssen im Original nachgesehen werden. *W. O.*

---

15. **Über elektrolytische Thermoketten** von W. Duane (Sitzungsber. Berl. Ak. 1896, 967—970). In einer Thermokette *HCl* (0·0093), *HCl* 0·114, *HCl* (0·0093) mit zwei gleichen Elektroden wurde die eine Berührungsstelle erwärmt, die thermoelektromotorische Kraft zeigte folgende Werte:

T_1	T_2 (abs.)	Elektromotorische Kraft $\times 10^4$ beob.	ber.
286·2	295·2	2·24	2·06
286·4	306·4	4·28	4·30
286·5	316·3	5·40	5·30
286·7	327·2	5·46	5·46
286·9	336·6	4·79	4·97
287·1	345·2	3·42	3·98

Die elektromotorische Kraft geht durch ein Maximum, das bei 323° liegt. Das auf den ersten Blick auffällige Resultat ergiebt sich als eine notwendige Folge der Theorie von Nernst (4, 170), wie der Verf. durch eine entsprechende Rechnung zeigt. Auch ergeben sich hierbei die Temperaturkoëffizienten der Wanderungsgeschwindigkeiten, die eine gute Übereinstimmung mit den Werten zeigen, die sich aus Versuchen von Deguisne und Bein ableiten lassen. *W. O.*

---

16. **Über den Zusammenhang zwischen den krystallographischen Eigenschaften von isomorphen Salzen und dem Atomgewicht der darin enthaltenen Salze** von A. E. Tutton (Ztschr. f. Kryst. **27**, 113—266, 1896). Die bereits nach englischer Quelle erwähnten Arbeiten (**21**, 509) sind auch in deutscher Sprache a. a. O. erschienen. *W. O.*

---

17. **Über ein neues photographisches Photometrierverfahren und seine Anwendung auf die Photometrie des ultravioletten Spektralgebietes**, von H. Th. Simon (Wied. Ann. **59**, 91—115. 1896). Der Verf. photographiert die beiden Felder eines Photometers und verbindet seine Platte derart mit der Abschwächungsvorrichtung des einen Feldes, dass jeder Stellung der Platte ein bestimmter Betrag der Abschwächung entspricht. Bei stetiger Verschiebung der Platte erhält er dergestalt von dem konstanten Felde einen gleichförmig gefärbten, vom veränderlichen einen abgestuften Streifen, und der Ort, wo beide gleich stark gefärbt sind, giebt die Lichtgleichheit zu erkennen.

Bei der technischen Ausführung ist die Abschwächung durch zwei gleichzeitig rotierende Scheiben mit Sektorausschnitten hergestellt. Die gegenseitige Lage der beiden Scheiben bedingt die Breite der freien Ausschnitte und damit die Abschwächung. Die gegenseitige Lage wird durch eine Schraubenschlitzführung in der röhrenförmigen Axe der einen Scheibe bestimmt, und diese ist mit einer Schraubenführung, die die photographische Platte bewegt, zwangläufig gekuppelt, wodurch die Voraussetzung des Apparates erfüllt ist.

Auf der entwickelten Platte wird die Stelle gleicher Schwärzung in einem Apparat aufgesucht, welcher von den durch einen Zwischenraum getrennten Schwärzungsstreifen optisch scharf aneinander grenzende Bilder giebt, und dessen Einrichtung im Original nachgesehen werden muss.

Der Verf. diskutiert ausführlich die mechanische und rechnerische Technik seines Apparates und dessen Fehlerquellen; auch giebt er ein Beispiel an der Untersuchung des ultravioletten Absorptionsspektrums einer Kaliumnitratlösung. Auch verspricht er, eingehendere Untersuchungen über ultraviolette Absorptionsspektren später mitzuteilen. *W. O.*

---

18. **Über die Änderungen des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen der Gase mit Druck und Temperatur** von E. H. Amagat (Journ. de Phys. (3) **5**, 114—123. 1896). Aus seinen früheren Arbeiten konnte der Verf. die Druck- und Volumtemperaturkoëffizienten $\frac{dp}{dt}$ und $\frac{dv}{dt}$ für Kohlensäure und Luft ableiten. Auf Grund der Beziehung

$$C - c = AT\frac{dp}{dt}\cdot\frac{dv}{dt} \text{ oder } \frac{C}{c} = \gamma = 1 + \frac{AT}{c}\cdot\frac{dp}{dt}\cdot\frac{dv}{dt},$$

und mit Hilfe der Messungen von Joly über die spezifische Wärme c bei konstantem Volum konnte das Verhältnis γ berechnet werden. Die nachstehenden Tabellen geben die Werte von c, C und γ.

Konstantes Volum, Dichte 0·124.

t	p	c	C	γ
20°	45·1 Atm.	0·2144	0·4238	1·930[1]
30	48·3	0·2076	0·4064	1·939
40	51·4	0·2018	0·3802	1·884
50	54·5	0·1971	0·3475	1.763
60	57·6	0·1936	0·3340	1·725
70	60·6	0·1911	0·3232	1·691
80	63·5	0·1897	0·3121	1·645
90	66·5	0·1894	0·3047	1·609
100	69·5	0·1902	0·3028	1·592

Konstante Temperatur um 50°.

t	p	c	C	γ
50°	50 Atm.	0·1918	0·3271	1·705
50	60	0·2010	0·3825	1·903
50	70	0·2132	0·4963	2·327
50	80	0·2303	0·6866	2·981
50	90	0·2585	0·9550	3·308
50	100	0·3056	1·4161	4·633

In der ersten Tabelle nimmt γ mit steigender Temperatur ab, bleibt aber immer über dem Wert 1·30, der für 1 Atm. gilt. Sehr viel stärker ist die Veränderlichkeit mit dem Druck. Berechnet man $N = AT\frac{dp}{dt}\cdot\frac{dv}{dt}$ für steigende

---

[1]) Die unter γ gegebenen Zahlen stimmen mehrfach nicht mit denen überein, die sich aus C und c berechnen; wo die Fehler liegen, weiss ich nicht. *Ref.*

Drucke, so geht der Wert durch ein Maximum bei 100 Atm., um dann abzunehmen und um 0·17 ziemlich konstant zu werden; demnach muss auch γ in derselben Gegend durch ein Maximum gehen und dann regelmässig abnehmen. In der Nähe der kritischen Temperatur wird sich diese Veränderlichkeit von γ steigern, bei höheren Temperaturen flacht sich das Maximum ab.

Bei Luft und Wasserstoff fehlen die erforderlichen Werte von c; doch lässt sich so viel feststellen, dass N innerhalb derselben Grenzen viel weniger schwankt als bei Kohlensäure und gleiches somit für γ zu erwarten ist.

Nach einigen Erörterungen über die Widersprüche zwischen den Messungen von Joly, Lussana und Witkowsky bezüglich der atmosphärischen Luft kommt der Verf. zu dem allgemeinen Schluss, dass bei Temperaturen weit oberhalb der kritischen c und N für alle Gase auch bei sehr hohen Drucken konstant zu werden beginnen, und dass dieser Zustand, für den die Kurven in p und pv nahezu parallele Gerade werden, von ähnlichen (aber nicht gleichen) Gesetzen beherrscht zu sein scheint, wie der der vollkommenen Gase. Von Ramsay und Young u. a. ist für diesen Zustand die Unabhängigkeit des Drucktemperaturkoëffizienten von der Temperatur als Näherungsgesetz angenommen worden. Wegen $\frac{dc}{dv} = AT\frac{d^2p}{dt^2}$ kann dies nicht richtig sein, da c jedenfalls vom Volum abhängig ist; doch ergiebt die Rechnung, dass auch eine ziemlich grosse Veränderlichkeit von c nur eine sehr geringe von $\frac{dp}{dt}$ zur Folge hat. Unter Benutzung dieses Verhältnisses wird die Beziehung $p(v-\varepsilon)^\gamma =$ konst., die der Formel von Laplace ähnlich ist, abgeleitet. Darin ist ε das inkompressible Kovolum aus dem oben erwähnten Gebiet, wo pv eine lineare Funktion von p ist. Denn setzt man $d(pv) = \varepsilon dp$, so folgt $\frac{dv}{dp} = \frac{\varepsilon - v}{p}$, und wird dies in $\frac{C}{c} = \frac{h}{l}\left(\frac{dp}{dv}\right) = \frac{dv}{dp}\left(\frac{dp}{dv}\right)$ gesetzt, so folgt nach der Integration die obige Gleichung.

Überhaupt erleichtert die Einführung des Kovolums in diesem Gebiet sehr den Ausdruck der Thatsachen. So ist z. B. das Verhältnis des Ausdehnungskoëffizienten α zum Drucktemperaturkoëffizienten β durch die einfache Formel $\frac{\alpha}{\beta} = 1 - \frac{\varepsilon}{v}$ gegeben. *W. O.*

---

19. **Ein Versuch, das Helium zu verflüssigen,** von K. Olczewski (Wied. Ann. **59**, 184—192. 1896). Der Versuch führte nicht zum Ziel; unter Umständen, welche die (vorübergehende) Verflüssigung von Wasserstoff gestatten (Abkühlung durch ein Vakuum siedender Sauerstoff und plötzliche Entspannung), blieb Helium gasförmig, und der Verf. berechnet die erreichte Temperatur auf —264 oder 9° in absoluter Zählung. Er bringt diese schwere Verflüssigung mit der Einatomigkeit des Heliums in Zusammenhang, da auch Argon verhältnismässig schwer zu verflüssigen ist (**16**, 380). Durch den Umstand ist Helium eine sehr wertvolle Thermometersubstanz, die bis zu den jetzt niedrigsten Temperaturen brauchbar bleibt. Übrigens gehen bis —210·6 Wasserstoff und Helium ganz übereinstimmend, so dass bis dort auch der Wasserstoff zuverlässig ist. Dies liess sich übrigens erwarten, da auch andere Gase bis zu ihrer kritischen Temperatur herab brauchbar bleiben; die des Wasserstoffs liegt bei —234·5°. *W. O.*

---

20. Die innere Reibung einiger Flüssigkeiten oberhalb ihres Siedepunktes, von A. Heydweiller (Wied. Ann. **59**, 193—212. 1896). In Fortsetzung seiner früheren (**18**, 679) Versuche hat der Verf. Äthylbromid, Äthylacetat, Isobutylacetat und Toluol untersucht. Der Apparat war der frühere, die Versuche wurden möglichst bis in die Nähe der kritischen Temperatur zu führen gesucht, indessen traten bald grosse Schwierigkeiten auf, die nur bis etwa 10 Atm. Dampfdruck zu gehen gestatten.

Aus den in Tabellen wiedergegebenen Beobachtungszahlen folgt, dass die Formel von Stoel $\eta = Ce^{-\gamma\vartheta}$ angenähert für alle Stoffe gilt, aber nur in begrenztem Umfange, zwischen den reduzierten Temperaturen 0·62 und 0·87. Die Abweichung ist eine solche, dass γ mit steigender Temperatur abnimmt, durch ein Minimum geht und dann wieder wächst; unter der gewöhnlichen Siedetemperatur und in der Nähe der kritischen sind die Abweichungen gross. Eine andere einfache Formel liess sich nicht finden, insbesondere leistete die vereinfachte Formel von Grätz mit vier Konstanten nicht mehr, als die oben erwähnte mit zweien. Eine andere, gleichfalls von Stoel aufgestellte Formel $\eta p^{1/3} =$ konst., wo p der Dampfdruck ist, giebt mit der von van der Waals $\log \frac{p_k}{p} = f\frac{T_k - T}{T}$, wo der Index k sich auf den kritischen Zustand bezieht, und f nach Guye gleich 3 ist, die einfache Beziehung

$$\eta = \eta_k \,.\, 10^{\frac{T_k - T}{T}}.$$

Doch gilt auch diese nicht genau und zeigt ganz ähnliche Abweichungen, wie die erste. Führt man indessen die molekulare Reibung, $\eta\varphi^{2/3}$ ($\varphi =$ Molekularvolum) ein, so findet namentlich bei höheren Temperaturen (über 0·7 red.) eine viel bessere Übereinstimmung statt.

Bei verschiedenen Flüssigkeiten liegen die γ-Werte, die relativen Temperaturkoëffizienten der Reibung, einander recht nahe, wie schon früher gefunden wurde, doch ist die Übereinstimmung schlechter, als früher. Auch aus den Messungen von Thorpe und Rodger lässt sich ähnliches ableiten.

Die Temperaturen gleicher Reibung zeigen eine ähnliche Reihenfolge, wie die kritischen Temperaturen; die Alkohole und andere „assoziierende" Stoffe weichen ab, doch Wasser im entgegengesetzten Sinne, wie die anderen.

Eine Formel von Kamerlingh Onnes aus der Theorie der übereinstimmenden Zustände $\frac{\eta\varphi^{2/3}}{\sqrt{m T_k}} = K$, wo m das Molekulargewicht und K eine Konstante ist, die für übereinstimmende Zustände von der Natur der Flüssigkeit unabhängig sein soll, findet sich nicht bestätigt. „Die Theorie der übereinstimmenden Zustände bewährt sich auch hier nur unvollkommen". Zur Bestimmung des Molekularzustandes erscheint die innere Reibung noch nicht geeignet; eine Vereinfachung der Beziehungen bei steigender Temperatur ist nicht zu verkennen.

W. O.

---

21. Über die Messung tiefer Temperaturen von L. Holborn und W. Wien (Wied. Ann. **59**, 213—228. 1896). Flüssige Luft aus einem Lindeschen Apparat (**20**, 638) wurde zum Kühlen eines Wasserstoffthermometergefässes benutzt, in dessen Raum eine Widerstandsspule aus reinem Platindraht eingeschmolzen war. Die individuellen Drahtstücke verhielten sich verschieden; wird die Interpolations-

formel auf den Widerstand Null extrapoliert, so ergiebt sich —258·3°. Ebenso wurden Vergleiche mit einem Thermoelement Konstantan-Eisen gemacht, dessen elektromotorische Kraft sehr gross (nur Wismut-Antimon ist grösser) ist. Sauerstoff (mit 7 % Stickstoff) siedet bei —183·2° bei 76 cm Druck. Folgende Schmelzpunkte wurden gemessen:

Ammoniak	— 78·8
Toluol	—102·0
Methylformiat	—107·5
Schwefelkohlenstoff	—112·8
Äther	—117·6 (—117·4 nach Olczewski)
Bromäthyl	—129·5

Alkohole gingen in gallertartige, langsam erstarrende Massen über, ebenso Amylen Petroläther blieb am flüssigsten.

Das Luftthermometer stimmt mit dem Wasserstoffthermometer bis —190° sehr nahe überein:

Wasserstoff	Luft
—189·9	—190·6
—186·4	—186·9

W. O.

22. Über das Dampfkalorimeter und die Bestimmung der spezifischen Wärme nach einer vergleichenden Methode von A. Schükarew (Wied. Ann. **59**, 229—237. 1896). Das von Bunsen und Joly ausgebildete Dampfkalorimeter ist weiter verbessert worden. Erstens ist die Durchführung des Platindrahtes in die Dampfkammer zweckmässiger gestaltet, worüber die Abhandlung selbst nachzusehen ist. Zweitens ist die Strahlung des Körpers gegen die Wände des Dampfmantels durch einen Zwischenmantel von Messingdrahtnetz sehr verkleinert, und endlich ist, was für die Genauigkeit am wesentlichsten ist, die Methode auf den unmittelbaren Vergleich zweier Körper entwickelt. Dies geschieht, indem an dem Körbchen mit dem Versuchskörper noch ein zweites Körbchen mit einem möglichst ähnlichen Vergleichskörper hängt, das sich durch eine einfache, von aussen zu handhabende Vorrichtung abheben lässt. Man wägt zuerst den Versuchskörper in seinem Körbchen, sodann hängt man das Körbchen mit dem Vergleichskörper an und wägt wieder. Dann wird der Dampf angelassen, und nachdem sich das Gleichgewicht hergestellt hat, macht man beide Wägungen von neuem. Die Gewichtszunahmen, den verflüssigten Wassermengen entsprechend, verhalten sich wie die Wärmekapazitäten (spez. Wärme × Gewicht) der beiden Körper.

Wegen der Rechnungen und Korrekturen ist die Abhandlung nachzusehen die mitgeteilten Messungen zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung, z. B.

Glas	0·1978, 0·1977
Zuckerlösung	0·9843, 0·9833
„ , andere Probe	0·9849, 0·9841.

W. O.

23. Über die Geschwindigkeit der Verdichtung in einem Dampfstrahl von A. de Forest Palmer (Amer. Journ. of Sc. (4), **2**, 247—254. 1896). Strömt Wasserdampf aus einem Kessel, so findet die Verdichtung an einer mehr oder weniger von der Mündung entfernten Stelle statt, und der Verf. versuchte, durch

ein künstlich ausgedachtes photographisches Verfahren die Abhängigkeit der Länge des durchsichtigen Strahls zum Druck zu ermitteln. Es wurden indessen sehr unregelmässige Werte erhalten. Als Grund stellte sich heraus, dass auch bei gleichem Druck die Strahllänge periodisch veränderlich ist. Erörterungen über die Ursache hiervon und die möglichen bestimmenden Umstände führten nicht zu einfachen Resultaten. *W. O.*

Bücherschau.

Neueste Anschauungen über Elektrizität, von O. J. Lodge; übersetzt von A. v. Helmholtz und E. du Bois-Reymond; herausgegeben durch R. Wachsmuth. XV u. 539 S. Leipzig, J. A. Barth. 1896. Preis M. 10. —

Bei seinem Erscheinen im englischen Original hat das vorliegende Werk unliebsames Aufsehen durch die parteiische Schilderung des geschichtlichen Anteils erregt, den die verschiedenen Nationen an der Entwicklung der Elektrizitätslehre genommen haben; nach der vom Verf. beliebten Darstellung beschränkt sich der Kreis der nennenswerten Männer ausschliesslich auf Engländer. Der Herausgeber erkennt in der Vorrede diesen Umstand an, erklärt aber, dass er ihm ohne Verwischung des Charakters des Werkes nicht hat abhelfen können, und rechtfertigt die deutsche Ausgabe mit dem Interesse, das Helmholtz seinerzeit an der Darstellung genommen hatte.

Inzwischen haben die vom Verf. vorgetragenen Anschauungen bald ein Jahrzehnt Zeit gehabt, ihre Kraft zu bewähren, und die von ihm in seiner Vorrede geschilderte kommende Entwicklung der Wissenschaft zu bewirken. Der Ref. ist nicht gewahr geworden, dass eine von den ausgesprochenen Hoffnungen in Erfüllung gegangen ist, vielmehr deutet die Entwicklung der Wissenschaft mit aller Entschiedenheit dahin, dass die hier zur Geltung gebrachte mechanistische Äthertheorie Mühe haben wird, ihre Existenz in das bevorstehende neue Jahrhundert hinüber zu retten.

Die Übersetzung ist sinngemäss und gut lesbar; der Verbesserung bedarf allenfalls S. 368 die Bezeichnung „ausgeglühtes" Selen statt „angelassenes" oder längere Zeit mässig erwärmtes. „Aufgezeichnete" statt aufgespeicherte Anfangsenergie, S. 386, ist wohl nur ein Druckfehler, ebenso die Jahreszahl 1892 auf S. 480. Sinnstörend dagegen ist S. 477, Z. 4 v. o. das Fehlen des „nicht" vor intermittierend. *W. O.*

Photographische Chemie und Chemikalienkunde, von A. Hertzka. VII u. 611 S. Berlin, R. Oppenheim, 1896. Preis M. 12. —

Das vorliegende Werk ist in erster Linie für den Photographen bestimmt, der sich für die verständige Ausübung seines Berufes die erforderlichen chemischen Kenntnisse aneignen will. Demgemäss ist es ganz elementar gehalten und bringt in seinen vier Teilen: allgemeine Chemie, Photochemie, Chemikalienkunde und Analyse das wesentlichste über die Theorie und Technik der bei der Photographie vorkommenden chemischen Vorgänge. Die Darstellung ist sachgemäss und giebt, soweit der Ref. sie nachgeprüft hat, zu Beanstandungen keinen Anlass. Zahlreiche brauchbare Rezepte im dritten, grössten Teil werden es auch im Laboratorium, wo man mit photographischen Prozessen zu thun hat, zu einem nützlichen Hilfsmittel machen. *W. O.*

Elementarunterricht in der Chemie, von M. Rosenfeld. XI u. 127 S. Freiburg i. Br., Herdersche Verlagshandlung. 1869. Preis M. 1.60.

Experimentierbuch für den Elementarunterricht in der Chemie, von M. Rosenfeld, VIII u. 40 S. ibidem 1896. Preis M. 1.20.

Das Büchlein ist für den ersten Unterricht in der Schule bestimmt, und der Inhalt ist sachgemäss nach dem Vorgange von Arendt und anderen nicht nach der üblichen naturhistorischen Reihenfolge geordnet, sondern gemäss den typischen chemischen Vorgängen. Auch berührt sehr wohlthuend die Sorgfalt, mit welcher die stöchiometrischen Grundgesetze als rein erfahrungsmässige Thatsachen vorgetragen werden, statt wie üblich als Folgerungen aus der Atomhypothese. In dieser Beziehung kann die Darstellung manchem weit verbreiteten und angesehenen Lehrbuche als Muster dienen. Der Verfasser zeigt, dass es ohne Umständlichkeit oder Schwierigkeit möglich ist, mit dem Begriffe des Verbindungsgewichtes alles Erforderliche zu leisten; in der That wird die Atomhypothese erst am Schlusse des Werkes als Hilfsmittel der Zusammenfassung dargestellt.

Kann in dieser Beziehung dem Werkchen ein uneingeschränktes Lob nachgesagt werden, so werden einzelne kleinere Fehler, wie z. B. auf S. 110 die Angabe, dass das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 15.96 sei, bei späteren Auflagen leicht vermieden werden können.

Das „Experimentierbuch“ enthält die Beschreibung der technischen Ausführung der Unterrichtsversuche. Man wird hier vieles Selbständige und auch für den Universitätsunterricht Verwertbare finden. *W. O.*

The Development of the Periodic Law, by F. P. Venable. VIII und 321 S. Easton, Chemical Publishing Co. 1896. Preis M. 2. 50.

Mit einer grossen Sorgfalt und Selbständigkeit hat der Verf. alles zusammengestellt, was sich auf die Frage der gegenseitigen Beziehungen der Atomgewichte bezieht, und so eine Geschichte dieses so überaus anziehenden Teiles der theoretischen Chemie gegeben. In der That weiss der Ref. keine Lücke zu nennen, und auch mit der Objektivität und Sachlichkeit der Darstellung wird man sich in hohem Masse zufrieden erklären können. Nur an einzelnen Stellen müsste der Ref. anders urteilen; insbesondere dürfte der Verf. den wenig originalen Gedanken und den experimentell ganz verfehlten Bestimmungen, welche Dumas zur Frage der Atomgewichte geliefert hat, einen viel zu grossen Wert zuschreiben. Gerade der unverhältnismässig grossen Anerkennung gegenüber, welche diese Dinge zu Lebzeiten ihres Autors erfahren haben, hat die Geschichte das Recht und die Pflicht, jeden Beitrag zum dauernden Bestande der Wissenschaft auf seinen eigentlichen Wert zu prüfen und darnach zu beurteilen.

Sehr lehrreich sind die drei letzten Kapitel über die Entwicklung der Meyer-Mendelejewschen Anordnung in den Jahren 1880—1896. Bei einer erstaunlichen Mannigfaltigkeit der Teilnehmer an der Arbeit und ihrer Gesichtspunkte ist es eine fast vollkommene Unfruchtbarkeit der vorgetragenen Ideen, durch welche diese Periode gekennzeichnet ist. Auch findet man, dass Spekulationen in dieser Richtung vorwiegend von Männern angestellt werden, welche in experimenteller Richtung sich nicht erheblich bekannt gemacht haben.

Wir haben es somit mit einer wertvollen und beachtenswerten Arbeit zu thun, für die wir dem Verf. zu Dank verpflichtet sind. *W. O.*

Dr. Joh. Müllers Grundriss der Physik mit besonderer Berücksichtigung von Molekularphysik, Elektrotechnik und Meteorologie, von O. Lehmann. 14. völlig umgearbeitete Auflage. XXIV und 820 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1896. Preis M. 7.50.

Manche Generation von Naturforschern hat sich ihre erste physikalische Bildung aus dem „kleinen Müller" geholt, und in seiner klaren, wenn auch etwas zu „praktischen" Darstellungsweise unter strenger Beschränkung auf das Elementare war das Buch eine glückliche und zweckmässige pädagogische Leistung gewesen. Seit dem Tode des Verfassers sind noch von 1881 ab zwei Auflagen durch E. Reichert in Freiburg besorgt worden, und nun ist das Werk in die dritte Hand übergegangen und hat in dieser eine stark veränderte Gestalt erhalten.

Im Interesse des Verfassers wäre zu wünschen gewesen, dass seine Arbeit nicht an das vorhandene, nunmehr in seiner Anlage ein halbes Jahrhundert alte Buch zu knüpfen Veranlassung gehabt hätte, sondern aus ganzem Holze hätte schnitzen dürfen. Denn es muss gesagt werden, dass die an sich ganz vortrefflichen Reste des alten Werkes und die mindestens ebenso guten Zufügungen des letzten Herausgebers sich ebensowenig dauernd amalgamieren wollen, wie Eisen und Quecksilber. Dazu ist der Geist, in dem beide geschrieben sind, zu verschieden. Müllers Original, das 1846 erschienen war, enthielt nichts vom Energiegesetz, und auch in den späteren Auflagen kam dieses nicht so zur Geltung, wie es der Zeit entsprochen hätte. Dadurch ist die Darstellung selbst an den Stellen, die nicht unmittelbar mit dem Gesetz zu thun haben, entscheidend beeinflusst. Ganz im Gegensatz dazu lässt sich in den vom Bearbeiter herrührenden Teilen überall das ernste Streben erkennen, die Darstellung wesentlich auf diesen Hauptbegriff zu bauen, und diese so dankenswert moderne Auffassung will sich naturgemäss nicht in den alten Rahmen fügen.

Neben dem Energiebegriff spielen in Lehmanns Darstellung die Molekularhypothesen eine grosse, für den Referenten viel zu grosse Rolle. Ferner wird die Ableitung des Kraftbegriffes aus dem Muskelgefühl nicht alle befriedigen; man kann mit mindestens gleichem Rechte sagen, dass wir unmittelbar die Arbeit, die wir leisten, empfinden, als dass wir die Kraft empfinden.

Um gleich mit den Einwänden fortzufahren, so scheint in das elementare Werk mancherlei aus dem eigenen Arbeitsgebiet des Verfassers hineingenommen zu sein, was in diese Stufe nicht recht passen will, wie z. B. die fliessenden Krystalle. Andererseits hätte auch mit den in die „Molekularkräfte fester Körper" vom älteren Verfasser hineingebrachten chemischen Auseinandersetzungen aufgeräumt werden können. Denn sie sind viel zu kurz, um einem Schüler, der noch nichts von der Chemie weiss, irgend eine klare Vorstellung von chemischen Dingen zu geben. Aber auch für den Kundigen sind sie vom physikalischen Standpunkte aus ungenügend; so lässt sich z. B. keine Andeutung einer rationellen Definition des Begriffes Element oder Grundstoff ausfindig machen, obwohl eine Atomgewichtstabelle mitgeteilt ist.

Neben solchen Dingen finden sich aber an zahlreichen Stellen wertvolle und interessante Beiträge zur Darstellung der physikalischen Erscheinungen; so sind insbesondere die elektrischen und magnetischen Vorgänge mit sichtlicher Liebe und oft ausgezeichnetem Erfolge bearbeitet. Wir können nur den Wunsch wiederholen, dass bei nächster Gelegenheit der Verfasser sich von der alten Unterlage frei machen und ein ganz und gar neuartiges Buch schaffen möge. *W. O.*

The Gases of the Atmosphere, the History of their Discovery, by William Ramsay. 8 u. 240 S. London, Macmillan & Co., 1896.

In klarer und anziehender Sprache, die für einen weiteren Leserkreis berechnet ist, hat der Verf. die Geschichte unserer chemischen Kenntnisse von der atmosphärischen Luft, an deren letzter Phase er selbst so wesentlich beteiligt ist, geschildert. Da in der That ein sehr grosser Teil der Entdeckungen auf diesem Gebiete von englischen Forschern gemacht worden ist, so durfte der Verf., ohne die Pflichten des Geschichtsschreibers zu verletzen, einer gewissen patriotischen Freude über den Entwicklungsgang der Sache Ausdruck geben. Die Schilderungen beziehen sich auf die Versuche und Überlegungen von Boyle, Mayow und Hales, die Entdeckung der „fixen" oder „mephitischen" Luft durch Black und Rutherford, der „dephlogistisierten Luft" durch Scheele und Priestley, und die Besiegung der phlogistischen Theorie durch Lavoisier. Dann folgt die Erkennung der „phloistisierten" Luft oder des Stickstoffs durch Cavendish, sowie die Entdeckung von der zusammengesetzten Natur des Wassers.

Die letzten drei Kapitel sind von ganz besonderem Interesse; sie enthalten die Entdeckungsgeschichte des Argons, die Schilderung seiner Darstellung und Eigenschaften und Erörterungen über die Stellung des Argons unter den Elementen. Eine Anzahl von Bildnissen nach zeitgenössischen Originalen tragen zur Verlebendigung des Inhaltes bei.

Ein empfehlendes Wort braucht bei der Bedeutung des Inhalts und der wissenschaftlichen Stellung des Verfassers dem Buche nicht beigefügt zu werden. Hoffentlich trägt es dazu bei, die Kenntnis und Wertschätzung unserer Wissenschaft auch in weitere Kreise zu tragen. *W. O.*

Oeuvres scientifiques de L. Lorenz. Revues et annotées par H. Valentiner. Publiées aux frais de la fondation Carlsberg. I, 1. Kopenhagen, Lehmann & Stage 1896.

In schönem Druck und mit sehr eingehenden Anmerkungen ausgestattet liegt der erste Teil der Gesamtausgabe der Arbeiten des vor einigen Jahren verstorbenen Physikers und Mathematikers L. Lorenz vor uns. Mit einem zweiten Teil zusammen wird er den ersten Band der „Werke" bilden und Lorenz' sämtliche Arbeiten über die Theorie des Lichtes enthalten. Für den zweiten Band sind die übrigen physikalischen und die mathematischen Arbeiten vorgesehen.

Es macht einen sehr wohlthuenden Eindruck in diesem Falle, zu sehen, dass auch in Europa die Neigung, von den in technischen Betrieben erworbenen Privatvermögen einen Teil wieder in deren Quelle, die reine Wissenschaft, zurückfliessen zu lassen, sich mehr und mehr verbreitet. Möge dies von dem Dänen gegebene Beispiel auch in Deutschland reichliche Nachahmung finden.

W. O.

Studien
über die Bildung und Umwandlung fester Körper.

1. Abhandlung: **Übersättigung und Überkaltung.**

Von

W. Ostwald.

(Mit 6 Figuren im Text.)

In Veranlassung der Abfassung einiger Kapitel meines Lehrbuches der allgemeinen Chemie habe ich mehrere bereits bekannte Versuche bezüglich der Bildung fester Körper aus Lösungen und Schmelzen, sowie ihrer polymorphen Umwandlungen wiederholt, um die Erscheinungen aus eigener Anschauung kennen zu lernen. Dabei ergab sich alsbald eine Anzahl von Fragen und Problemen, deren Verfolgung mich in eine ziemlich verzweigte experimentelle Untersuchung führte. Von den Ergebnissen dieser Arbeiten, die ich aus naheliegenden Gründen nur langsam fördern kann, beabsichtige ich fortlaufend das mitzuteilen, was sich in einiger Abrundung darstellen lässt, wenn es auch in der Natur solcher Arbeiten liegt, dass sie schliesslich immer mehr ungelöste, als gelöste Probleme ergeben. Doch scheint mir die Veröffentlichung gegenwärtig nicht ohne Nutzen zu sein, nachdem durch den grossen Erfolg, den einige Richtungen der allgemeinen Chemie in den letzten Jahren erlangt haben, die Arbeit in diesem Gebiete einer gewissen Einseitigkeit zu verfallen droht.

1. Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass die Erstarrung einer überkalteten Flüssigkeit, die unter gegebenen Umständen freiwillig nicht erfolgt, völlig sicher durch eine Spur des fraglichen Stoffes im festen Zustande (oder eines in strengem Sinne isomorphen Körpers) hervorgebracht wird. Doch ist es mir nicht bekannt, ob ein Versuch vorliegt, die Menge des festen Körpers zu bestimmen, die mindestens vorhanden sein muss, damit der Versuch gelingt. Dass sie sehr gering sein kann, ist namentlich durch die zahlreichen Untersuchungen an übersättigter Glaubersalzlösung zu Tage getreten, wo die zufällig im Staube vorhandenen Teilchen dieses Salzes bereits fast immer hinreichen, um die Ausscheidung des festen Salzes eintreten zu lassen.

Doch ist offenbar das Arbeiten gerade mit diesem Stoffe am wenigsten geeignet, ein klares Bild der Verhältnisse zu geben, da er wegen seiner grossen Verbreitung nur sehr schwer aus den Versuchsmaterialien ferngehalten werden kann, und man daher niemals sicher ist, ob man es mit der zum Versuch genommenen oder einer zufällig dazugelangten Stoffmenge zu thun hat.

2. Viel geeigneter sind solche Stoffe, die erstens keine weite Verbreitung in der Natur haben, zweitens Eigenschaften, wie Flüchtigkeit, Zerfliesslichkeit oder dergleichen besitzen, durch welche zufällige Stäubchen unter vorhandenen oder leicht herzustellenden Bedingungen nur eine begrenzte Lebensdauer als feste Körper haben. Die Zahl solcher Stoffe ist recht gross, insbesondere liefert uns die organische Chemie eine fast unbegrenzte Auswahl geeigneter Versuchsobjekte. Sucht man unter den möglichst indifferenten, wenig flüchtigen organischen Stoffen, deren Schmelzpunkt nicht über 40° oder 50° liegt, so kann man fast sicher sein, alsbald ein geeignetes Objekt zu finden, das sich, was das erste Erfordernis ist, auf Zimmertemperatur überkalten lässt, ohne in noch so langer Zeit freiwillig zu erstarren.

Ein sehr brauchbares Material ist das jetzt zu mässigem Preise in grosser Reinheit für medizinische Zwecke in den Handel gebrachte Salol, der Salicylsäure-Phenylester. Der Stoff schmilzt bei 39·5°, und eine geschmolzene Probe bleibt unbegrenzt lange flüssig, wenn sie gegen den Zutritt von Stäubchen des festen Stoffes geschützt ist, was gar keine Schwierigkeit macht. Andere Stoffe können beliebig mit dem überkalteten Salol in Berührung gebracht werden, ohne dass Erstarrung eintritt; ebensowenig wirkt heftige Bewegung oder das Reiben mit scharfkantigen Gegenständen, das man so oft als Mittel gegen Überkaltung angegeben findet. Auf meinem Schreibtische finden sich mehrere mit flüssigem Salol gefüllte, einerseits offene Röhren, die seit vier Wochen ohne jede Vorsicht gehandhabt werden, ohne dass ihr flüssiger Inhalt erstarrt wäre. Ebenso halten sich offen auf einer Glasplatte liegende Tropfen unbegrenzt in einem Zimmer, in dem nicht mit Salol gearbeitet wird. Auf dem Arbeitstische meines Laboratoriums, der seit zwei Monaten zu mannigfaltigen Arbeiten mit diesem Stoff gedient hat, sind offene Tropfen nicht so haltbar; dort erstarren gewöhnlich einige nach kurzer Zeit. Indessen habe ich doch, ohne besondere Versuche nach dieser Richtung hin anzustellen, nach vier bis sechs Tagen einzelne Tropfen noch flüssig gefunden. Dass sie nicht durch irgendwelche Veränderungen zu erstarren unfähig geworden waren, konnte leicht durch Einsäen eines festen Krystalls erwiesen werden.

3. Ähnlich wie dieser Stoff verhält sich Thymol, auf dessen Fähigkeit, starke Überkaltungen auszuhalten, mich mein Kollege F. Stohmann aufmerksam machte. Indessen zieht das flüssige Thymol merklich Wasser an und verliert mit der Zeit an Erstarrungsfähigkeit, wobei die auf Glas gesetzten Tropfen auseinanderfliessen.

4. Ganz anders ist das Verhalten des gewöhnlichen Kalialauns in übersättigter Lösung. In einem Raume, in welchem seit längerer Zeit nicht mit Alaun gearbeitet worden ist, verhalten sich die meisten Gegenstände indifferent gegen eine übersättigte Alaunlösung, und man kann einen Tropfen einer solchen, den man zweckmässig unter einem schwach (20 bis 40mal) vergrössernden Mikroskop beobachtet, mit einem Glasstabe, einem Haare, einem Holzstäbchen und dergl. berühren, oder in die Flüssigkeit irgend ein Pulver eintragen, ohne dass die Ausscheidung der schöngeformten oktaëdrischen Krystalle dieses Salzes erfolgt. Dies ändert sich aber schnell, sobald in dem Raume etwas mit dem Salze gearbeitet und dadurch der Staub alaunhaltig gemacht worden ist. Es wird dann bald unmöglich, auf dem Objektträger einen übersättigten Tropfen zu haben, der nicht alsbald an einzelnen Stellen auszukrystallisieren beginnt. Die im Laboratorium vorhandenen Gegenstände rufen fast alle sofort Krystallisation im Tropfen hervor. Eine Reibschale von Achat, in der Alaun gerieben worden war, erteilte nach dem Ausspülen mit Wasser und dem Abtrocknen mit einem Handtuche allen Stoffen, die darin verrieben wurden, die Eigenschaft, in der übersättigten Lösung massenhafte Oktaëder hervorzurufen, und verlor sie erst nach sehr energischer Reinigung durch Reiben unter einem Wasserstrahl.

5. Zeigen diese Beobachtungen bereits, dass überaus kleine Mengen fester Substanz genügen, um die fragliche Reaktion hervorzurufen, so wird dieser Eindruck noch durch folgende Versuche verstärkt.

Ein Menschenhaar ist ohne Einwirkung auf überkaltetes Salol. Streicht man mit dem Haar über einen festen Krystall des Stoffes und bringt es dann in das flüssige Salol, so ruft es sofort Erstarrung hervor. Man braucht zu diesem Zwecke nicht etwa einen besonderen Druck anzuwenden; ein leises Überstreichen, wobei das Haar nur wenig gekrümmt wird, genügt in den meisten Fällen. Ist man sehr vorsichtig, so gelingt es auch zuweilen, das Haar keimfrei abzuheben, so dass es nicht auf die Flüssigkeit wirkt; doch trifft dies vielleicht nur einmal unter zehnen zu.

6. Da ein Haar eine unebene Oberfläche hat, die wie eine Feile auf den weichen Salolkrystall wirken mag, so ersetzte ich es durch ein möglichst fein gezogenes Glashaar. Auch hier trat die Wirkung mit

grosser Regelmässigkeit ein. Wurde das Haar nach der Berührung mit dem Krystall zwischen den Fingern abgestrichen, so verlor es auch nach zwanzigmaligem Durchziehen seine Wirkung nicht. Zwischen zwei Blättern von weichem Kautschuk konnte indessen das Salol ziemlich leicht abgewischt werden. Hat man ein abgebrochenes Haar genommen, so bleibt leicht an der Basis etwas haften, was Krystallisation hervorruft; man kann dies vermeiden, wenn man ein ausgezogenes Haar nimmt.

7. Ein Glashaar wurde durch Berührung wirksam gemacht und dann in feinem Quarzpulver abgespült. Es blieb wirksam, und auch das Quarzpulver hatte einen Teil der Wirksamkeit angenommen, indem einige Proben, aber nicht alle, Erstarrung hervorriefen.

8. Ein Glasstreifen von 3 mm Breite wurde durch Ausbreiten von geschmolzenem Salol und Erstarrenlassen desselben mit einer festhaftenden Schicht überzogen, deren Oberfläche durch kräftiges Abreiben von allen losen Teilchen befreit wurde. Nahm ich mit diesem Glasstreifen etwas von einem zarten Pulver auf (ich benutzte feines Quarzmehl) und schüttete dieses Pulver ohne weitere Reibung in den überkalteten Tropfen, so begann alsbald die Krystallisation.

In keinem Falle wurde versäumt, durch einen blinden Parallelversuch die Unwirksamkeit der benutzten Materialien und Gegenstände zu prüfen. Eine völlig sichere Methode des „Sterilisierens“ ist eine Erwärmung über 40°. Über einen entsprechenden anschaulichen Versuch wird etwas später berichtet werden.

9. Die aktiv gemachten Stoffe behalten ihre Wirksamkeit nicht dauernd. Ein Glashaar, das mehrfach über festes Salol geführt worden war und deshalb in seiner ganzen Länge überall Wirksamkeit zeigte, verlor sie an vielen Stellen bereits nach fünf Minuten langem Verweilen an der Luft. Eine Anzahl solcher präparierter Haare wurde in einen leeren Exsikkator (um den Zutritt von Staub zu vermeiden) gebracht; nach drei Stunden konnten sie ihrer ganzen Länge nach durch Tropfen von flüssigem Salol gezogen werden, ohne irgendwelche Wirkungen auf dieses zu äussern. Zehn oder fünfzehn Minuten nach dem Bestreichen findet man beim Durchziehen durch den flüssigen Tropfen nur einzelne Stellen wirksam. Bei einiger Geschicklichkeit gelingt es, die Krystallisation des ganzen Tropfens zu vermeiden, wenn auch sich Knoten von erstarrtem Salol am Glashaare bilden; man muss zu diesem Zwecke nur verhindern, dass die Krystalle am Glasfaden mit der Glasplatte, auf welcher der Tropfen liegt, in unmittelbare Berührung kommen. Dann kann man an den knopfartigen Verdickungen, die sich auf dem Faden

ausbilden, die Zahl der Stellen zählen, an welchen noch Wirksamkeit im Augenblicke des Versuches vorhanden war.

Wiederholt man den Versuch mit Salzen, wie Alaun oder Borax, so gelingt er nicht; die mit solchen Stoffen behandelten Glashaare behalten ihre Wirkung dauernd bei.

10. Die Technik dieser Versuche ist sehr einfach. Man schmilzt das Salol in einem kleinen Erlenmeyer, saugt es in ein ausgezogenes Glasrohr, das als Pipette dient, auf und setzt damit auf eine kleine Glasplatte, wie sie als Träger für mikroskopische Objekte benutzt werden, 20—30 nebeneinanderliegende Tropfen. Diese sind in wenigen Augenblicken abgekühlt und für die Versuche fertig. Gewöhnlich erstarrt der eine oder andere Tropfen „freiwillig", d. h. durch ein hineinfallendes Stäubchen festen Salols, die meisten bleiben tagelang flüssig.

Salzlösungen werden am besten in einem Kölbchen mit seitlichem schrägem Stutzen aufbewahrt, nachdem man durch einiges Probieren die geeignete Konzentration aufgesucht hat, bei der einerseits die Lösung nicht allzu leicht auskrystallisiert, andererseits genügend übersättigt ist, um eine schnelle und deutliche Reaktion zu geben. Auch die Salzlösungen werden in Gestalt von Tropfen auf Objektträger gebracht. Da sich aber solche viel weniger lange halten, schon der Verdunstung wegen, so setzt man nur wenige Tropfen auf. Deshalb ist es bequem, die übersättigte Salzlösung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Vorrat aufbewahren zu können. In den erwähnten Kölbchen mit schrägem Seitenstutzen, durch den das Hineinfallen von Staub verhindert wird, gelingt dies leicht, wenn man die Vorsicht beobachtet, die zum Herausnehmen dienenden Pipetten immer in reinem Wasser aufzubewahren und nur nass in die Lösung zu bringen. Etwa darauffallende Salzstäubchen werden dann durch Auflösung unwirksam. Beim Aufsetzen der Tropfen auf den Träger muss man vermeiden, die Spitze der Pipette mit der Platte in Berührung zu bringen. Solange kein aktiver Staub vorhanden ist, ist dies allerdings gleichgültig; kommt aber ein Kryställchen vor, so verursacht dessen Berührung und Verschiebung durch die Pipettenspitze alsbald die Entstehung unzähliger weiterer Krystalle, und es wird unmöglich, krystallfreie Tropfen zu erhalten. Dann muss die Pipette wieder in Wasser abgewaschen werden, oder besser, man nimmt eine andere, die inzwischen im Wasser gestanden hatte. Die Stutzen der Kolben werden durch ein übergeschobenes Glöckchen locker verschlossen.

Die Glasplatten können durch Anhauchen, wobei die vorhandenen Salzstäubchen in Lösung gehen, ziemlich vollkommen „sterilisiert" werden.

11. Beim Salol lässt sich die Erstarrung durch das Milchweisswerden des vorher glasklaren Tropfens überaus leicht beobachten. Schwieriger ist dies bei geschmolzenem Natriumthiosulfat; doch hilft hier der Umstand, dass beim Erstarren die Oberfläche uneben wird und die kleinen Spiegelbilder der Fenster oder Lampen verschwinden. Salzlösungen werden, wie schon erwähnt, unter einem schwach vergrössernden Mikroskop oder einer starken Lupe beobachtet. Durch die Benutzung polarisierten Lichtes kann man die Beobachtung häufig nicht nur erleichtern, sondern auch zu einem überaus anmutigen Farbenschauspiel gestalten.

12. Angesichts der aus diesen leicht zu wiederholenden Versuchen hervorgehenden enormen Empfindlichkeit der Reaktion schien es fast aussichtslos, die Erscheinungen messend verfolgen zu wollen. Indessen hielt ich es doch der Mühe wert, einige Versuche in dieser Richtung zu machen. Mein Plan war, den wirksamen Stoff nach Art der Homöopathen mit einem indifferenten Material zu verreiben, und durch stufenweise Verdünnung des Ausgangsmaterials seine Konzentration in messbarer Weise auf sehr geringe Beträge zu bringen. Bekanntlich erfolgt die Bereitung der homöopathischen Heilmittel derart, dass man durch Verdünnung des Ausgangsstoffes mit seinem neunfachen Gewicht eines indifferenten Stoffes (es wird bei festen Stoffen ausschliesslich Milchzucker dazu verwendet) seine Konzentration auf ein Zehntel bringt; ein Teil dieser Verreibung giebt mit weiteren neun Teilen Milchzucker die zweite Potenz und so fort. Die n-te Verreibung enthält dann, gleichmässige Verteilung vorausgesetzt, 10^{-n} g des wirksamen Stoffes im Gramm, und man gelangt so sehr bald auf sehr kleine Mengen.

Einige Vorversuche überzeugten mich bald, dass auf diesem Wege eine Grenze thatsächlich erreichbar ist; während die ersten Verreibungen von festem Salol noch wirksam waren, gelangte ich bald zu Verdünnungen, in denen das Gemisch vollkommen die Wirkung versagte. Es ergab sich auch auf diesem Wege der schon von früheren Beobachtern gezogene Schluss, dass es sich bei diesen Auslösungen des überkalteten Zustandes um materielle, an das wirkliche Vorhandensein des festen Körpers gebundene Wirkungen handelt, und nicht etwa, wie die vorbeschriebenen Versuche fast vermuten liessen, um eine Eigenschaft, welche die Überträger der Wirkung durch blosse Berührung mit der festen Substanz, ohne Transport materieller Teilchen, annehmen.

13. Die ersten Verreibungsversuche, die ich mit Salol sowie mit Thymol anstellte, ergaben ein ziemlich unerwartetes Resultat. Bezeichnen

wir nach Art der Homöopathen die aufeinanderfolgenden, nach Zehnerpotenzen fortschreitenden Verdünnungen mit $D1$, $D2$, $D3$ u. s. w., so stellte sich heraus, dass Salol in der Verreibung $D3$ noch wirksam war, in der folgenden $D4$ dagegen nicht. Das Ergebnis war ziemlich dasselbe, ob ich zum Verreiben Milchzucker oder Quarzpulver[1]) benutzte[2]).

Überlegt man, dass zu einem Versuche etwa 0·1 mg des Pulvers genommen wurde, so folgt, dass eine Probe $D4$ 10^{-8} g Salol enthielt, eine Probe $D3$ dagegen 10^{-7} g. Da der Stoff annähernd das spezifische Gewicht des Wassers hat, so folgt daraus, dass die in der unwirksamen Probe enthaltene Stoffmenge einen Würfel von 0·022 mm darstellen würde, also eine mikroskopisch leicht sichtbare Grösse. Der wirksame Würfel hätte die Grösse 0·045 mm.

14. Dies Ergebnis steht in auffallendem Widerspruch mit den früher mitgeteilten Versuchen, welche die ausserordentliche Empfindlichkeit der Reaktion mit kleinsten Stoffmengen zur Anschauung gebracht haben. Die Aufklärung ergiebt sich indessen aus den Versuchen über die Vergänglichkeit der Infektionswirkung (S. 292). Denn die Deutung jener Versuche ist offenbar die, dass die sehr geringen Salolmengen in der angegebenen Zeit verdampfen und den infizierten Glasfaden rein und wirkungslos hinterlassen.

Nun kann man sich allerdings leicht dagegen schützen, dass das Salol aus dem Gemisch verdampft, indem man dieses in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Das Ergebnis ist indessen das gleiche: die verdünnteren Gemische zeigen sich unwirksam, auch wenn man die ganze Herstellung in verschlossenen Gefässen vorgenommen hat.

15. Für diesen Versuch bediente ich mich einer kleinen improvisierten Kollermühle, indem ich an einem horizontal rotierenden, mittels eines Heissluftmotors kleinster Form angetriebenen Trägers zwei oder vier Flaschen von etwa 100 g Inhalt mit Gummiringen befestigte, in denen sich das abgewogene Gemisch aus Quarzpulver und Salol nebst einer Anzahl kurzer starker Glasstäbe befand. Wird das Ganze in Drehung versetzt, so kollern die Glasstäbe übereinander und bringen eine gute Vermischung des pulverförmigen Inhaltes zu Wege. Um das

---

[1]) Das sehr reine Quarzpulver, das auch für mancherlei andere Zwecke Dienste leistet, erhielt ich zu sehr mässigem Preise aus der königl. sächsischen Porzellan-Manufaktur in Meissen.

[2]) Für die Herstellung einer grösseren Anzahl solcher Verreibungen mit den Mitteln seiner schön eingerichteten Anstalt, sowie für mancherlei technische Ratschläge bin ich dem Besitzer der homöopathischen Zentralapotheke in Leipzig, Herrn Dr. Willmar Schwabe, zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Ansetzen des Pulvers an den Wänden zu vermeiden, hängt man ein Stück Holz mit einer Schnur so neben der Mühle auf, dass die Flaschen bei jeder Drehung dagegenschlagen; die dadurch bewirkte Erschütterung klopft das Pulver von den Wänden los. Den leicht eintretenden Umstand, dass der Inhalt nur gleitet, statt zu kollern, beseitigt man dadurch, dass man ausser den Glasstäben noch einige Streifen flachen Glases hineingiebt. Hierdurch, wie durch angemessene Regelung der Geschwindigkeit, bewirkt man bald einen befriedigenden Gang. Jede Füllung einer Flasche liess ich gewöhnlich zwei bis drei Stunden gehen, doch glaube ich, dass auch eine geringere Zeit genügt hätte. Während des Versuches waren die Flaschen mit ihren Stopfen verschlossen.

16. Die so hergestellten Gemische zeigten alle folgendes eigentümliche Verhalten. Gleich nach der Herstellung waren grössere Verdünnungen wirksam; die frischen Verreibungen *D* 4 und *D* 5 brachten den überkalteten Tropfen sicher, *D* 6 brachte ihn oft zum Erstarren. Diese Eigenschaft verlor sich aber mit der Zeit, und nach einem bis zwei Tagen stellte sich dauernd der früher geschilderte Zustand ein, dass die Wirkung bereits bei *D* 4 verschwunden war.

Auch dieser Vorgang war davon unabhängig, ob das Gemisch offen oder verschlossen aufbewahrt wurde; ein Wegdampfen des Salols konnte also nicht die Ursache sein. Ebensowenig war es ein vollständiges Verschwinden des Salols aus dem Gemisch. Dagegen spricht zunächst, dass es sowohl beim Milchzucker, wie beim Quarz stattgefunden hatte; bei dem letzteren ist eine chemische Einwirkung ausgeschlossen.

17. Es lag mir immerhin daran, das Vorhandensein des Salols in dem Gemisch *D* 4 nachzuweisen. Analytisch ist dies bereits ein einigermassen heikles Problem, den organischen Stoff, der zu einem hundertstel Prozent anwesend war, zu identifizieren, doch gelang Hrn. Dr. Th. Paul, der mir freundlichst die Arbeit abnahm, der Nachweis. Er extrahierte eine Menge von etwa 200 g des Gemisches in einem grossen Scheidetrichter mit Petroleumäther und erhielt beim Verdunsten einen flüssigen Rückstand. Dieser konnte dadurch leicht als unverändertes Salol erkannt werden, dass er bei der Berührung mit einem über festes Salol gezogenen Platindraht sofort erstarrte. Ich habe nicht versäumt, meinerseits die Probe unter den mir bekannten Umständen zu wiederholen, und die Reaktion war ganz unzweifelhaft. Damit ist bewiesen, dass die Unwirksamkeit der Verreibung *D* 4 nicht von einer Zerstörung des vorhandenen Salols herrührt, sondern nur davon, dass es die Eigenschaft des festen Stoffes nicht mehr besitzt.

18. War sonach das Salol zwar vorhanden, doch ohne die Fähigkeit, den überkalteten Tropfen zum Erstarren zu bringen, so blieb nur der Schluss übrig, dass es nicht mehr im festen Zustande vorhanden war, und dieser scheint mir nach allem am wahrscheinlichsten. Wir wissen, dass an der Grenzfläche zwischen festen Stoffen und Dämpfen immer eine Wechselwirkung derart stattfindet, dass die letzteren sich dort verdichten, und aus den Versuchen Bunsens[1]) ist uns bekannt, mit welcher Zähigkeit die letzten Anteile Wasser an Glasflächen haften, mit welcher Kraft also die ersten gebunden werden. Auch die Oberfläche des Verdünnungsmittels Quarz oder Milchzucker muss den Saloldämpfen gegenüber eine solche Verdichtungswirkung ausüben und dahin streben, sich mit diesen zu sättigen. Da der Dampfdruck des Salols bei gewöhnlicher Temperatur sehr klein ist, so erfordert der Vorgang auch bei sehr geringen Stoffmengen eine verhältnismässig lange Zeit.

Dass die Annahme eines solchen Zustandes des Salols nichts den bekannten Thatsachen Widersprechendes hat, ergiebt eine kleine Überschlagsrechnung. Nehmen wir die Feinheit des Quarzpulvers derart an, dass es aus Würfelchen von 0·001 mm Seite besteht, was nach mikroskopischen Messungen des Materials annähernd zutrifft, so ist die Menge von 0·0001 g Salol, die in 1 g des Gemisches *D* 4 vorhanden ist, auf die Oberfläche von $0{\cdot}4 \times 10^{12}$ Würfelchen verteilt, deren jedes die Oberfläche von 6×10^{-8} qcm hat. Dies giebt eine Gesamtoberfläche von $2{\cdot}4 \times 10^{4}\,cm^2$ und damit eine Schicht von 4×10^{-9} g auf ein qcm. Dies ist weniger, als Magnus[2]) für die Adsorption der schwefligen Säure an Glasoberflächen gefunden hatte, denn diese betrug 0·0008 ccm oder $2{\cdot}5 \times 10^{-6}$ g auf ein cm^2, war also etwa 600 mal beträchtlicher. Wenn auch die Grundlagen dieser Rechnung auf Genauigkeit keinen Anspruch machen können, so ergiebt sich doch wenigstens sicher die Möglichkeit der vorgeschlagenen Erklärung.

19. Sehr bemerkenswert ist die Thatsache, dass, in welchem Zustande das Salol auch vorhanden ist, es jedenfalls nicht mehr die Eigenschaften eines festen Körpers hat. An den später mitzuteilenden Versuchen mit Salzen, die nicht flüchtig sind, wird sich zeigen, dass solche Stoffe in viel weitgehenderem Masse geteilt werden können, ohne ihre Eigenschaften als feste Körper zu verlieren, während andererseits dem Salol ähnliche Stoffe, wie Thymol, die bei gewöhnlicher Temperatur einen wenn auch geringen Dampfdruck haben, sich diesem ganz ähnlich ver-

[1]) Wied. Ann. **24,** 321 (1885).

[2]) Pogg. Ann. **89,** 604 (1853). — Lehrbuch der allgem. Chemie I, 1089.

halten und schon bei geringer Verdünnung als feste Körper verschwinden.

20. Erwärmt man eine Probe Salolgemisch *D* 3 auf steigende Temperaturen, so bleibt sie bis zum Schmelzpunkt dieses Stoffes, 39·5°, wirksam, und darüber hinaus verschwindet die Wirkung plötzlich. Ich habe nicht genauer geprüft, ob beide Punkte vollkommen zusammenfallen, doch ist, falls ein Unterschied vorhanden ist, dieser nur gering.

Die erhitzt gewesene Probe bleibt nach dem Erkalten unwirksam und verändert diesen Zustand auch bei langem Aufbewahren nicht. Auch Schütteln und Reiben ändert nichts. Fügt man aber die kleinste Spur von nicht sterilisiertem Salolgemisch *D* 3 hinzu und verreibt sie mit dem sterilisierten, so wird in ganz kurzer Zeit wieder die ganze Menge wirksam. Dies zeigt, dass die Oberfläche des Gemisches nicht im stande ist, die Menge von 0·001 g auf 1 g Verdünnungsmittel derart aufzunehmen, dass das Salol dauernd die Eigenschaften des festen Stoffes verliert. Vielmehr bleibt in der erhitzt gewesenen Probe das Salol allerdings so lange im überkalteten Zustande, als keine Berührung mit einem Krystall des festen Stoffes eintritt; wird aber eine solche Berührung bewerkstelligt, so krystallisiert sofort ein Teil des Salols wieder in fester Form aus.

Es bedarf wohl kaum eines Hinweises, dass freiwillig unwirksam gewordenes Gemisch *D* 4 durch Verreiben mit einer Spur von wirksamem *D* 3 nicht oder nur vorübergehend wirksam wird.

21. Es bleibt noch die Frage zu beantworten, ob das unwirksam gewordene Salol in *D* 4 sich im flüssigen oder im gasförmigen Zustande an der Oberfläche des Pulvers adsorbiert findet. Die Antwort scheint mir dahin gehen zu müssen, dass es gasförmig vorhanden ist, soweit bei Schichten von dieser geringen Dicke noch von einer Verschiedenheit dieser beiden Aggregatzustände die Rede sein kann. Denn aus den später mitzuteilenden Versuchen geht hervor, dass Salze mit den Eigenschaften des festen Zustandes in Pulvern bestehen können, die an Luftfeuchtigkeit viele tausend- und millionenmal mehr Wasser enthalten, als zur Auflösung der vorhandenen Mengen erforderlich wäre. Dieses Wasser hat also hier sicher nicht die Eigenschaften des gewöhnlichen flüssigen Wassers, Salze zu lösen, und man wird den richtigen Ausdruck der Thatsachen weniger leicht verfehlen, wenn man unter solchen Umständen den adsorbierten flüchtigen Stoff als gasförmig und nicht als flüssig ansieht. Doch verliert, wie wiederholt gesagt werden mag, bei Schichten von einer Dicke, die mit dem Wirkungsbereich der Oberflächenenergie (den sogenannten molekularen Dimensionen) von gleicher

Ordnung ist, der Begriff der Aggregatzustände den grössten Teil seines bestimmten Sinnes.

22. Den Erscheinungen am Salol ziemlich ähnlich verlaufen die am Natriumthiosulfat, da dessen überkaltete Schmelze vollständig erstarrt, statt wie bei den übersättigten Lösungen der Salze nur Krystalle innerhalb einer mehr oder weniger reichlichen Mutterlauge auszuscheiden. Die Technik kann daher auch ganz die frühere sein, indem Tropfen des geschmolzenen Salzes auf einen Objektträger gesetzt und mit den verschiedenen „Verreibungen" geprüft werden. Da der Brechungskoëffizient des erstarrten Salzes von dem des geschmolzenen nur wenig verschieden zu sein scheint, ist die Reaktion etwas schwerer zu erkennen, indessen hilft, wie schon bemerkt, das Unebenwerden der Oberfläche durch die Krystallisation und das Verschwinden der darin zu beobachtenden Spiegelbilder.

Die nach Potenzen von 10 durch Zusammenreiben von je 0·9 g Quarzpulver und 0·1 g Salz, bezw. Gemisch in einer grossen Achatreibschale hergestellten Verdünnungen erwiesen sich bis zur achten regelmässig wirksam. Von der neunten fand in einem unter drei Fällen Reaktion statt, die zehnte war vollkommen unwirksam. Zu jeder Probe wurde mit einem kleinen Platinspatel, der zwischen den Versuchen immer ausgeglüht wurde, eine zwischen 0·1 und 0·4 mg liegende Menge genommen. Daraus geht hervor, dass die kleinste Menge von festem Natriumthiosulfat, die mir auf diese Weise herzustellen gelang, rund 10^{-12} g wog und also ein Stückchen darstellte, das einen Bruchteil eines Mikrons gross war. Doch überschreitet die Grösse nicht die Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit.

23. Indessen handelt es sich auch hier nicht um eine ganz reine Erscheinung. Als die Proben am anderen Morgen wieder untersucht wurden, ergab sich D 9 unwirksam und D 8 zweifelhaft. Nach drei Tagen war nur noch D 5 wirksam, während D 6 in keinem Falle die Reaktion gab. Nach etwa vier Wochen waren die Verhältnisse dieselben geblieben, nur verschwand in der aus dem alten D 5 neu hergestellten Verreibung D 6 die Wirkung schon nach vier Stunden, während sie früher länger als einen Tag angehalten hatte.

Aus diesem langsamen Aufhören der Wirkung in den grössten Verdünnungen ist zu schliessen, dass die anfänglich vorhandenen Thiosulfatkrystalle allmählich verschwinden, oder sich umwandeln. Man wäre zunächst geneigt, an eine Verwitterung zu denken, indessen zeigen später zu erwähnende Versuche mit verwitterbaren und mit verwitterten Salzen, dass dieser Umstand die Wirksamkeit der Präparate nicht beeinträch-

tigt. Somit wird man schliessen, dass sich das Natriumthiosulfat chemisch umwandelt, was bei der bekannten zersetzlichen Beschaffenheit des Salzes nichts überraschendes hat. Erwägt man, dass die ganze, in *D* 9 vorhandene Menge ein Milliontel Milligramm betrug (das Gesamtgewicht der Probe war ein Gramm), so kann man eher erstaunt sein, dass diese geringe Menge noch so lange erhalten blieb, dass die Beobachtungen bequem gemacht werden konnten, als dass sie nach einem Tage zersetzt war. Die Natur der Zersetzung ist vermutlich eine Oxydation zu Sulfat unter Schwefelabscheidung, wahrscheinlich unter Mitwirkung der Kohlensäure der Luft[1]).

24. Das nächste Material, mit dem ich experimentierte, war Natriumchlorat. Man erhält eine übersättigte Lösung, mit der sich bei Zimmertemperatur gut arbeiten lässt, wenn man 15 Teile des Salzes in 14 Teilen Wasser auflöst. Ich wählte das Salz, weil es wasserfrei ist und daher nicht verwittern kann; ferner ist es zwar in hohem Masse beständig, lässt sich jedoch durch Glühen sicher zerstören. Die letztere Eigenschaft ist wegen des notwendigen „Sterilisierens" wesentlich.

Die Technik war anfangs die oben (S. 294) geschilderte der Beobachtung von Tropfen unter einem schwach vergrössernden Mikroskop. Zum Verdünnen wurde Quarzpulver benutzt und kleine Proben des Gemisches zu dem Tropfen gebracht. Ist es auch anfangs schwer, die durchsichtigen Quarztrümmer von etwaigen Krystallen zu unterscheiden, so lernt man doch schnell deren unregelmässige Formen im Gegensatz zu den prachtvoll ausgebildeten Würfeln des Salzes erkennen. Vor allen Dingen ist die Thatsache des Wachsens entscheidend.

25. Beobachtet man einen Tropfen der Lösung unter dem Mikroskop, ohne Keime hinzuzubringen, so sieht man bald am Rande des Tropfens Krystalle entstehen, die von den Würfeln des wasserfreien Natriumchlorats ganz verschieden sind. Sie treten in Gestalt rhombischer Platten auf, die nach beiden Diagonalen auslöschen und Winkel von rund 80 und 100° (roh gemessen) haben. Nach einiger Zeit pflegen die gewöhnlichen Würfel zu entstehen. Diese sind viel weniger löslich, als die doppelbrechenden Krystalle, denn sie zehren diese auf, wenn sie

[1]) Es bietet sich hier der Plan, das Vorhandensein von Schwefel dadurch zu erproben, dass man versucht, ob sich mit den zersetzten Proben überkalteter Schwefel zur Krystallisation bringen lässt. Obwohl der Erfolg sehr zweifelhaft ist, da es unwahrscheinlich ist, dass sich der Schwefel unter den vorhandenen Umständen krystallinisch ausscheiden wird, will ich nicht versäumen, den Versuch anzustellen, wenn ich bei meinen Arbeiten bis zum Schwefel gekommen bin.

in ihre Nähe kommen, und verwandeln sie schnell in die gewöhnlichen, wenn sie sie berühren.

Es handelt sich hier wahrscheinlich um eine für gewöhnlich nicht beständige wasserhaltige Form des Natriumchlorats, deren Auftreten die grösste Ähnlichkeit mit dem des wasserhaltigen Kochsalzes unter gleichen Umständen hat. Beim Natriumbromat ist von Löwig ein wasserhaltiges Salz beobachtet worden (Gmelin-Kraut, 2, 203), und ebenso, wie das wasserhaltige Bromnatrium bei höherer Temperatur beständig ist, als das wasserhaltige Chlornatrium, mögen sich die beiden entsprechenden Sauerstoffsalze verhalten.

26. Diese Erscheinung giebt zu einer Erörterung Anlass, die schon hier vorausgenommen werden mag, da sie für das Verständnis der Überkaltungs- und Übersättigungserscheinungen ganz wesentlich ist. Hält man sich die früher geschilderte Beständigkeit des überkalteten Salols gegen beliebige Eingriffe aller Art, ausschliesslich der Berührung mit einem festen Krystall desselben Stoffes, vor Augen, so muss man sich fragen, wie denn überhaupt der erste feste Salolkrystall in die Welt gekommen ist, da kein Eingriff irgend welcher Art ihn spontan entstehen lässt. Man muss mit anderen Worten fragen, ob es eine Generatio spontanea bei den festen Körpern giebt, denn was eben für das Salol gesagt worden ist, hat natürlich allgemeine Bedeutung.

27. Die Antwort ist, dass es allerdings eine Generatio spontanea für feste Körper giebt. Lässt man eine Schmelze erkalten, so gelangt man beim Überschreiten des normalen Schmelzpunktes nach unten zunächst in ein Gebiet, in welchem nur die Berührung mit einem festen Krystall der ungleichen Art (oder einem isomorphen) Krystallisation bewirken kann, und kein anderer Umstand. Hier ist keine Generatio spontanea möglich. Schreitet man aber mit dem Abkühlen fort, so kommt man in ein zweites Gebiet, wo die Generatio spontanea möglich wird; unterhalb einer gewissen Temperatur, die nicht nur von dem Abstande vom Schmelzpunkt, sondern im höchsten Masse auch von der Natur des Stoffes abhängt, können Krystalle der festen Form freiwillig entstehen. Nach den Erfahrungen, die ich bisher über diesen Gegenstand gesammelt habe, und die ich systematisch zu erweitern noch nicht Zeit fand, ist die Bestimmung dieser Grenze je nach der Natur des Stoffes mehr oder weniger schwierig. Doch ist sie unzweifelhaft vorhanden. In einer Arbeit, die ich in Verfolgung anderer biologischer Analogien vor einigen Jahren veranlasst hatte, ist von B. Moore[1])

[1]) Diese Zeitschr. 12, 545 (1893).

beobachtet worden, dass es auch bei grösster Sorgfalt und beim völligen Ausschluss von Keimen nicht gelingt, Phenol unterhalb 24° zu überkalten, während es bei etwas höheren Temperaturen im Gegensatz dazu nicht gelingt, gegen Keime geschütztes flüssiges Phenol auf irgend eine Weise zum Erstarren zu bringen.

28. Dieser Gegensatz ist überaus wichtig und macht es notwendig, zwei scharf unterschiedene Arten der uneigentlich sogenannten labilen Zustände zu unterscheiden. Ich habe schon früher[1]) wiederholt darauf hingewiesen, dass die gewöhnliche Bezeichnung aller solcher Zustände als labiler ganz unzutreffend ist, indem diese häufig den Charakter der Labilität keineswegs haben, sondern nur unter einer bestimmten Bedingung, nämlich bei der Berührung mit einem „Keim" sich sprungweise ändern. Ich habe a. a. O. vorgeschlagen, solche Zustände metastabil zu nennen, und der Vorschlag hat inzwischen wohl auch Anklang gefunden, da in der That bei einiger Aufmerksamkeit der durchaus nicht labile Charakter der fraglichen Zustände sich offenbar macht. Hier möchte ich diesen Namen ausdrücklich auf solche Zustände beschränkt wissen, wie sie eben als unmittelbar auf die Unterschreitung der Schmelztemperatur folgend geschildert sind, d. h. solche Zustände, in denen keine andere Ursache, als die Berührung mit der anderen Phase, die Umwandlung bewirkt. Die weiter belegenen Zustände, in denen eine Generatio spontanea möglich wird, sind dann sachgemäss labile zu nennen, da in ihnen umgekehrt die Entstehung der anderen Phase nicht verhindert werden kann.

29. Nur muss bemerkt werden, dass beim Eintritt in den labilen Zustand die Änderung nicht augenblicklich einzutreten braucht. Aus der bekannten Thatsache, dass die Krystallisation in einer überkalteten Schmelze, die einseitig mit einem Krystall in Berührung gebracht ist, nicht augenblicklich, sondern mit einer endlichen, zuweilen sogar sehr kleinen Geschwindigkeit fortschreitet, geht ja unzweifelhaft hervor, dass bei der Berührung zwischen beiden Phasen, die miteinander dauernd nicht verträglich sind, doch eine gewisse Zeit vergehen muss, bevor die Umwandlung stattfindet, dass also die unverträglichen Phasen wirklich einige Zeit nebeneinander bestehen. In gleicher Weise kann der wirklich labile Zustand einige Zeit bestehen, bevor er freiwillig in den anderen übergeht, und die Fälle scheinen nicht selten zu sein, in denen diese Zeit eine sehr grosse wird.

---

[1]) Z. B. Lehrbuch der Allgemeinen Chemie II, I (2. Aufl.), 516. Leipzig 1893.

30. Die Kenntnis hierher gehöriger Thatsachen ist eine ziemlich alte. Schon Löwel[1]) hat gefunden, dass bei etwa 10° unter Null eine Glaubersalzlösung in einem zugeschmolzenen Rohre sicher zum Krystallisieren unter Ausscheidung von gewöhnlichem Salz mit 10 Wasser gebracht werden kann, was bei höherer Temperatur auf keine Weise möglich ist, solange man die Röhre nicht öffnet, und später hat namentlich Violette mit Nachdruck auf den gleichen Umstand hingewiesen, dass es für die Übersättigung eine untere Temperaturgrenze giebt, wo sie aufhört, möglich zu sein. Indessen hat derselbe Autor ausdrücklich einen Gegensatz zwischen dieser Erscheinung und denen der Überkaltung angenommen, der ganz unbegründet ist, und ferner hat er diese untere Grenztemperatur als unabhängig von der Konzentration dargestellt, was sie sicher nicht ist. Es fehlte demnach noch sehr viel an der allgemeinen Auffassung der beiden eben charakterisierten verschiedenen Zustände, der metastabilen und der labilen.

Vielleicht sichert es die Auffassung dieses Unterschiedes, wenn ich die oben gebrauchte biologische Analogie umkehre und die Thatsache, dass unter den Lebewesen keine Generatio spontanea beobachtet ist, dahin kennzeichne, dass die auf der Erde vorkommenden Elemente und Verbindungen sich den lebenden Organismen gegenüber im metastabilen und nicht im labilen Zustande befinden. Sie können sich in diese nur unter der Bedingung umwandeln, dass ein gleichartiges Gebilde mit ihnen in Berührung kommt.

31. Einige vorläufige Versuche, die ich mit *p*-Chlornitrobenzol, das im Gegensatz zur Metaverbindung nur ein sehr enges metastabiles Gebiet besitzt, angestellt habe, zeigen, dass die Bestimmung der Grenze nicht leicht ist. Es wurden vier Kapillaren mit dem Stoffe gefüllt, zugeschmolzen, und nachdem dieser in siedendem Wasser verflüssigt war, langsam abgekühlt. Die Temperatur, bei welcher die freiwillige Erstarrung eintrat, war nicht nur in den verschiedenen Röhren, sondern in demselben Rohr bei verschiedenen Versuchen verschieden und schwankte zwischen 77° und 68°. Massgebend ist sachgemäss die höchste Temperatur von 77°, die nur 5° unter dem Schmelzpunkt 83° liegt.

Eingehendere Versuche würden derart anzustellen sein, dass man die Röhren längere Zeit bei den verschiedenen Temperaturen erhält, da die beobachteten Unterschiede auf verschiedene „Reaktionsgeschwindig-

---

[1]) Die sehr interessante Geschichte der Untersuchungen über diesen Gegenstand will ich hier nicht geben; der Leser wird sie in dem im Erscheinen begriffenen letzten Bande meines Lehrbuches der Allgemeinen Chemie finden.

keit“ zurückgeführt werden können. Doch habe ich zu solchen Arbeiten noch keine Zeit gefunden.

32. Das Verständnis des Wesens der Verschiedenheit zwischen labilen und metastabilen Zuständen kann durch die Betrachtung der ähnlichen Verhältnisse beim Übergang zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustande erleichtert werden. Bekanntlich sind hier ebensolche Überschreitungen der heterogenen Gleichgewichtspunkte möglich, indem sowohl überhitzte Flüssigkeiten, wie überkühlte Dämpfe sich herstellen lassen. Indem ich bezüglich der Einzelheiten auf die Darstellungen dieser Verhältnisse in bekannten Werken[1]) verweise, möchte ich nur auf die hier wichtigsten Punkte aufmerksam machen.

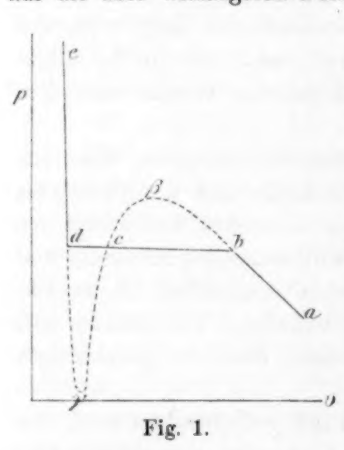


Fig. 1.

Wir stellen, wie üblich, eine isotherme Folge von Zuständen in den Koordinaten Druck (p) und Volum (v) dar. Während ein Gas dabei eine gleichseitige Hyperbel giebt, zeigt sich bei Dämpfen die durch die Linie *abcde* angedeutete Reihe von Zuständen. Bei grossen Volumen und kleinen Drucken beginnen wir mit dem gasförmigen Zustande *ab*; dann fängt bei *b* die Verflüssigung an, und bei konstantem Druck kann nun das Volum bis *d* vermindert werden, von wo ab die homogene Flüssigkeit durch sehr starke Druckvermehrung nur eine sehr kleine Volumverminderung erfährt.

Von James Thomson ist die gebrochene Kurve durch den stetigen Zug $ab\beta c\gamma dc$ ersetzt worden, welcher die homogenen Zustandsänderungen im Gegensatz zur Geraden *bcd* der heterogenen Gemische darstellt, und es ist bekannt, dass durch die Theorie von van der Waals diese Darstellung auch ihren analytischen Ausdruck in Gestalt einer Zustandsgleichung dritten Grades gefunden hat.

Uns interessieren vor allem die Zustände $b\beta c\gamma d$. Von b bis β sind Zustände dargestellt, die zwar in Berührung mit der flüssigen Phase nicht bestehen können, aber doch an sich möglich und beständig sind und sich, wie bemerkt, auch thatsächlich herstellen lassen. Denn wie der Verlauf der Kurve zeigt, ist mit jeder Verminderung des Volums eine Vermehrung des Druckes verbunden, d. h. die erzwungene

[1]) Z. B. Ostwald, Lehrbuch der Allgem. Chemie I (2. Aufl.), 297. Leipzig 1891.

Zustandsänderung bringt eine Reaktion hervor, die sich der Änderung widersetzt. Dies aber ist die Definition eines **stabilen** Zustandes. Ebendasselbe gilt für die Zustandsänderung $d\gamma$; auch hier ändern sich Volum und Druck im entgegengesetzten Sinne, und die Zustände sind stabile[1]).

Umgekehrt verhalten sich die Zustände von β über c bis γ; hier nimmt das Volum gleichzeitig mit dem Drucke ab, wiedersetzt sich also nicht der Änderung, sondern befördert sie. Dies sind also wirklich labile Zustände, die in sich nicht beständig sind, sondern, wenn sie einmal hergestellt sein sollten, bei unendlich kleiner Änderung sich um einen endlichen Betrag verschieben müssen.

Dies sind somit ganz die Verhältnisse, wie wir sie erfahrungsmässig für den Übergang fest-flüssig gefunden haben; $b\beta$ und $d\gamma$ sind die metastabilen Zustände, die in sich keinen Grund zur Änderung haben, sondern nur durch die Gegenwart der anderen Phase zur Umwandlung veranlasst werden können. Die zwischen β und γ belegenen Zustände dagegen haben in sich den Grund zu Änderungen und können, wenn sie einmal entstanden waren, nicht dauernd fortbestehen.

Wenn es auch zur Zeit noch nicht ausführbar erscheint, entsprechende Isothermen für den Übergang fest-flüssig aufzustellen, da uns namentlich die Kenntnis der Druck-Volumänderungen der beteiligten Phasen noch so gut wie vollständig fehlt[2]), so wird doch der Analogie-

[1]) Die Gerade der heterogenen Zustände vergleicht sich am passendsten mit dem indifferenten mechanischen Gleichgewicht, da hier eine Unendlichkeit von Zuständen bei gleichem Druck möglich ist, ohne dass der eine beständiger wäre, als der andere. Wie beim indifferenten Gleichgewicht der Mechanik Bewegungen möglich sind, ohne dass die Distanzenergie eine Änderung erfährt, so sind hier Volumänderungen möglich, ohne dass sich die freie Energie ändert.

[2]) Die Zustandsänderungen fest-flüssig, wie wir sie gewöhnlich ausführen, werden nicht durch ein Koordinatensystem p, v, dargestellt, sondern, da wir die Temperatur und das Volum zu ändern pflegen, indem der Druck konstant gleich dem der Atmosphäre ist, durch ein System T, v. Die Zustandsänderung flüssig-gasförmig erhält in einem solchen System die beistehende Gestalt (Figur 2), indem der Gaszustand rechts durch eine Gerade dargestellt wird, die rückwärts verlängert die Ordinatenaxe beim absoluten Nullpunkt schneidet, während die Kurve der Flüssigkeit eine fast senkrechte, etwas nach rechts gekrümmte aufsteigende Linie ist; die heterogenen Zustände stellen sich wie früher durch eine Gerade dar,

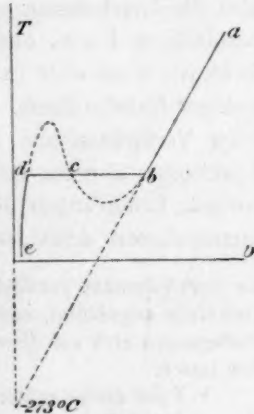


Fig. 2.

schluss zulässig erscheinen, dass auch diese beiden Zustände auf ähnliche Weise stetig verknüpft sind, wie die Zustände flüssig-gasförmig, und dass die stetige Zwischenkurve sich aus zwei den völlig stabilen sich anschliessenden metastabilen Stücken und einem zwischenliegenden labilen zusammensetzt. Im übrigen sind allerdings Unterschiede zu erwarten. So lassen sich bekanntlich Flüssigkeiten ziemlich leicht überhitzen, ohne in den Dampfzustand überzugehen, während es sehr schwer ist, den analogen Vorgang bei festen Stoffen, die Schmelzpunktsverzögerung, hervorzurufen[1]). Umgekehrt lassen sich Flüssigkeiten sehr leicht überkalten, während die analoge Überkaltung der Dämpfe eine schwierige Sache ist. Es kommen hier Fragen der Oberflächenenergie in Betracht, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden soll.

32. In den oben berichteten Thatsachen ist noch ein weiterer Umstand enthalten, der zum Nachdenken auffordert. Wie erwähnt, entstehen die unbeständigen wasserhaltigen Krystalle des Natriumchlorats freiwillig in den übersättigten Lösungen dieses Salzes, obwohl sie viel leichter löslich sind, als die wasserfreie Form. Die Anwesenheit solcher Keime in der Luft ist ausgeschlossen, da ja diese Form an sich nicht beständig ist und einer sofort eintretenden Zerstörung durch die andere Form bei jeder Berührung unterliegt. Ohnedies sind ähnliche Thatsachen schon lange am Natriumsulfat bekannt, wo schon Ziz[2]) und später Löwel[3]) das Auftreten der löslicheren Krystalle mit 7 Atomen Wasser in zugeschmolzenen Röhren nachgewiesen haben, zugleich mit der Thatsache, dass die in Bezug auf dieses Salz gesättigten Lösungen in Bezug auf Glaubersalz noch stark übersättigt waren. Man muss also die Erscheinung so auffassen, dass die Lösung bezüglich der unbeständigen Form, obwohl diese weniger weit von der Sättigung entfernt ist, doch eher in das labile Gebiet gelangt, als in Bezug auf die weniger lösliche Form. Solche Erscheinungen treten auch beim Schmelzen beim Verdichten von Dämpfen, ja sogar bei homogenen chemischen Reaktionen überaus häufig auf, und ich möchte die Gesamtheit der bisherigen Erfahrungen über den Gegenstand in den allgemeinen Satz zusammenfassen, dass beim Verlassen irgend eines Zustandes und

---

die der Volumaxe parallel ist. Die Thomsonsche Ergänzung ist in der Figur gleichfalls angedeutet, und man sieht auf einen Blick, dass die im Text gegebenen Darlegungen sich auf diese Kurve ohne wesentliche Änderung gleichfalls anwenden lassen.

[1]) Über einige entsprechende Fälle vergl.: Ostwald, Lehrbuch der Allgem. Chemie I, 994.

[2]) Schweiggers Journal f. Chemie und Physik **15**, 160 (1815).

[3]) Ann. chim. phys. (3) **29**, 62 (1850).

dem **Übergang in einen stabileren nicht der unter den vorhandenen Verhältnissen stabilste aufgesucht wird, sondern der nächstliegende.**

33. Dieser letztere Ausdruck bedarf der Erklärung. Die Reihenfolge der Beständigkeit der verschiedenen Formen eines Stoffes ist durch die Werte seiner freien Energie bestimmt, dergestalt, dass die Form mit der grössten freien Energie die geringste Beständigkeit hat, und umgekehrt. Die Reihenfolge der freien Energie lässt sich nun am einfachsten durch die Konzentrationen in einer zweiten Phase von veränderlicher Konzentration, also im Dampfe oder in einer Lösung, feststellen: die Form mit dem grössten Dampfdruck oder der grössten Löslichkeit hat auch die grösste freie Energie. Der obige allgemeine Satz besagt dann, dass beim freiwilligen, d. h. infolge Eintritts in das labile Gebiet erfolgenden Verlassen eines Zustandes nicht die Form mit der kleinsten freien Energie erreicht wird, sondern die Form, welche unter möglichst geringem Verlust an freier Energie erreicht werden kann, oder die Form mit der nächstgrössten freien Energie.

34. Man übersieht den Inhalt dieses Satzes am leichtesten, wenn man die Dampfdruck- oder Löslichkeitskurven der verschiedenen möglichen Formen in dasselbe Koordinatensystem als Funktionen der Temperatur einzeichnet. Da im allgemeinen die verschiedenen Formen unter Wärmetönung ineinander übergehen, so müssen nach der bekannten Dampfdruckformel die entsprechenden Dampfdruckkurven verschieden geneigte Tangenten haben, und werden daher sich irgendwo kreuzen. Betrachten wir beispielsweise einen Stoff, der in drei Formen auftreten kann, wie flüssiger, monokliner und rhombischer Schwefel. Dann werden die drei Kurven, die diesen Zuständen angehören, wie in der Figur 3 zu einander liegen, wo I die Dampfdruckkurve des flüssigen, II die des monoklinen und III die des rhombischen Schwefels darstellt. Wo sich I mit II und III schneidet, sind die Schmelzpunkte der beiden festen Schwefelarten, der Schnittpunkt von II und III stellt die Umwandlungstemperatur dar. Überkaltet man geschmolzenen Schwefel, so

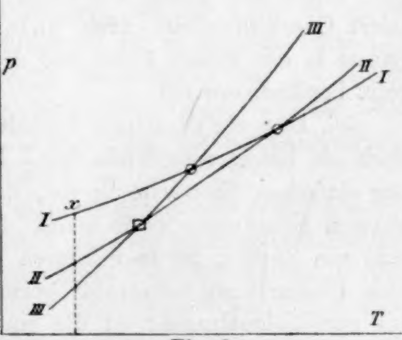


Fig. 3.

geht man auf der Kurve I von rechts nach links und gelangt, indem die Kurve II, bezw. III geschnitten wird, zunächst in das Gebiet der

metastabilen und dann in das der labilen Zustände. Sei in x dieses zweite Gebiet erreicht, so wird sich eine feste Form freiwillig bilden müssen; diese aber wird zufolge des obigen Satzes nicht die Form mit der Kurve III sein, welche bei dieser Temperatur die beständigste ist, sondern es wird die Form II entstehen, weil diese die nächstliegende ist. Befindet sich dann II gegenüber III im metastabilen Gebiete, so wird es damit sein Bewenden haben, und eine weitere Umwandlung tritt erst ein, wenn das Produkt mit etwas von der Form III in Berührung kommt. Daneben besteht aber auch die Möglichkeit, dass auch II gegenüber III im labilen Gebiete ist; dann wird eine freiwillige weitere Verwandlung eintreten, und schliesslich die beständigste Form III erreicht werden.

35. Was den Beweis dieses Satzes anlangt, so gebe ich ihn zunächst als den Ausdruck vielfacher Erfahrungen. Wenn man beispielsweise Quecksilberjodid auf irgend eine Weise bei gewöhnlicher Temperatur, wo die rote Form die stabilste ist, herstellt, so erscheint zunächst in den meisten Fällen die gelbe Form, die sich dann schnell freiwillig in die rote umsetzt. Daraus ist alsbald zu schliessen, dass unter diesen Umständen das labile Gebiet für diese Umwandlung bereits erreicht ist, da die zweite Reaktion freiwillig erfolgt, denn Keime des roten Salzes lassen sich leicht ausschliessen, ohne dass die Umwandlung aufgehalten wird. Beispiele hierfür sind die Fällung des Quecksilberjodids durch Vermischen von Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösungen, wo die gelbe Phase nur einen Bruchteil einer Sekunde zu dauern pflegt; ferner die Fällung einer alkoholischen Quecksilberjodidlösung mit Wasser, wo die gelbe Form tagelang bestehen kann[1], (die wegen der feinen Verteilung fast weiss aussieht). Ebenso sublimiert Quecksilberjodid auch u n t e r h a l b der Umwandlungstemperatur immer in der gelben Form, und diese wandelt sich erst langsam in die rote, beständigere um.

36. Dass ein derartiges Verhältnis, wenn auch nicht als Gesetz, so doch als häufig zutreffende Regel besteht, geht schliesslich schon aus der einfachen Thatsache hervor, dass man überhaupt die metastabilen Formen monotroper Stoffe kennt. Bekanntlich giebt es eine grosse Anzahl von Stoffen, die in mehreren Formen bestehen können, ohne dass eine Umwandlungstemperatur vorhanden ist. In dem ganzen Gebiete bis zum Schmelzpunkt ist die eine Form unbeständig gegenüber der

---

[1]) Die Umwandlung in die rote Form wird durch die Einwirkung des Lichtes sehr beschleunigt.

anderen, und Lehmann hat solche Stoffe, um sie von denen mit einer Umwandlungstemperatur unterhalb des Schmelzpunktes, bei denen je nach der Temperatur die eine oder die andere Form beständig ist, zu unterscheiden, als monotrope von den enantiotropen getrennt[1]). Solche unbeständige Formen monotroper Stoffe könnten überhaupt nicht vorkommen, wenn die Umwandlung immer zu der beständigsten Form führte. Denn man erhält diese Formen immer durch Erkalten des Schmelzflusses (seltener durch Krystallisation aus Lösungen), und in diesen Fällen wird somit nicht die stabilste Form, sondern die nächste aufgesucht.

37. Es wird unzweifelhaft Fälle geben, wo bei einer gegebenen Umwandlung eine weniger stabile Zwischenform zwar vorhanden ist, aber nicht beobachtet wird. In solchen Fällen kann immer angenommen werden, dass diese Zwischenform zwar entsteht, sich aber augenblicklich weiter verwandelt. Was diese Annahme recht wahrscheinlich macht, ist die sehr verschiedene Geschwindigkeit der Umwandlung desselben Stoffes je nach den äusseren Umständen, wie solche Beispiele oben beim Quecksilberjodid angeführt worden sind. Allerdings ist diese Art, die Widersprüche gegen den Satz zu heben, einigermassen bedenklich, da eine derartige Annahme zwar immer gemacht, aber wenigstens mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln nicht immer bewiesen werden kann. Doch wird es in vielen derartigen Fällen immerhin möglich sein, eine Verzögerung der Reaktion durch geeignete Mittel zu bewerkstelligen, und dann das Auftreten der Zwischenform ersichtlich zu machen.

38. Eine Konsequenz des Satzes von der Bildung der nächstliegenden Form ist die, dass schmelzbare Stoffe, die man aus dem Dampfe oder aus einer Lösung abscheidet, auch unterhalb ihrer Schmelztemperatur zunächst immer flüssig auftreten müssen. Ob sie beim Aufschluss fester Keime flüssig bleiben, hängt davon ab, ob die flüssige Form sich unter den vorhandenen Bedingungen im metastabilen oder im labilen Gebiete befindet; im zweiten Falle hängt die Frage, ob man den flüssigen Zustand beobachten kann, weiter von der Umwandlungsgeschwindigkeit dieser Phase in die nächste ab.

Die tägliche Erfahrung in der präparativen Arbeit zeigt, dass die Forderung des Satzes sehr häufig erfüllt ist. So scheidet sich Benzoësäure und eine grosse Anzahl ähnlicher Stoffe, deren Schmelzpunkt weit über Zimmertemperatur liegt, aus ihren Salzen durch die Einwirkung von Säuren in wässeriger Lösung zuerst immer in Tröpfchen aus, und

---

[1]) Molekularphysik I, 119. Leipzig 1888.

ebenso führt die Fällung alkoholischer Lösungen von in Wasser unlöslichen Stoffen durch Wasser vorwiegend zu flüssigen Ausscheidungen, die erst nach kürzerer oder längerer Zeit krystallisieren.

Das gleiche gilt für die Verdichtung von Dämpfen. Beim Schwefel scheint es unzweifelhaft zu sein, dass das erste Produkt der Verdichtung aus Tröpfchen und nicht aus Krystallen besteht, auch wenn die verdichtenden Flächen weit unterhalb des Schmelzpunktes des Schwefels erkaltet sind. Das gleiche gilt für viele andere Stoffe. Frankenheim hat[1]) bei seinen Beobachtungen über das Entstehen der Krystalle zahlreiche hierhergehörige Thatsachen zusammengestellt, auf die ich an dieser Stelle verweisen muss. Für die Zusammenfassung unter dem oben dargelegten Gesichtspunkte besass die Wissenschaft seiner Zeit allerdings noch kaum die Grundlagen.

39. Selbst in den Fällen, wo grössere chemische Unterschiede vorhanden sind, bleibt die Gültigkeit des Satzes erhalten. Schliesst sich die Thatsache, dass aus den Dämpfen des Phosphors nicht die beständigste rote Form erhalten wird, sondern die metastabile gelbe (nachdem zuvor die flüssige Form auch unterhalb des Schmelzpunktes aufgetreten war), noch einigermassen den bisher betrachteten an, so besteht doch auch bei wirklicher Isomerie derselbe Satz. So geben die Dämpfe der Cyanursäure, die mit denen der Cyansäure identisch sind, beim Verdichten die letztere, obwohl diese so unbeständig ist, dass sie sich bei geringer Erwärmung unter Explosion in Cyamelid verwandelt. Ebenso giebt Cyangas beim Abkühlen nicht das beständige Paracyan, sondern das unbeständige flüssige Cyan. Soweit meine Kenntnisse solcher Vorgänge reichen, ist gerade bei isomeren Stoffen, die identische Dämpfe geben, keine Ausnahme von dem Satze vorhanden, dass diese Dämpfe bei der Verdichtung regelmässig von allen möglichen Formen die unbeständigste liefern.

Schliesslich macht sich der Satz sogar bei rein chemischen Vorgängen geltend: beim Einleiten von Chlor in Kalilauge bildet sich nicht das beständigste System, Chlorkalium plus Sauerstoff, sondern das unbeständigste, Chlorkalium plus Hypochlorit, welches langsam in das beständigere, Chlorkalium plus Kaliumchlorat übergeht; die noch beständigere Form mit dem Perchlorat scheint in neutraler wässeriger Lösung überhaupt nicht erreicht werden zu können, wohl aber in saurer.

40. Die letzterwähnten Fälle, in denen die Form, von der die Umwandlung ausgeht, gasförmig ist, gestatten eine graphische Darstellung, die sich unmittelbar an Fig. 1 anschliesst. Verfolgen wir eine Isotherme

[1]) Pogg. Ann. **111**, 1 (1860).

von rechts nach links, so haben wir zunächst von *a* nach *b* die Hyperbel des Gaszustandes, und dort setzt sich die Gerade des heterogenen Gleichgewichts für die Phase kleinsten Dampfdruckes, d. h. die beständigste an. Schliesst man die Berührung mit dieser Phase aus, so verfolgt der Stoff den Weg des gasförmigen Zustandes weiter bis b', wo die weniger beständige flüssige Phase mit der gasförmigen im Gleichgewicht sein würde. Wird auch mit dieser die Berührung ausgeschlossen, so geht der Stoff schliesslich durch den Punkt β in das Gebiet der labilen Zustände über, d. h. es muss sich freiwillig die flüssige Phase ausscheiden. Die zugehörige Zustandsänderung wird, wenn man das erreichte Volum festhält, durch die von β aus nach unten gezogene Ordinate dargestellt, und diese muss, wie man sieht, notwendig zuerst die Linie $b'd'$ der heterogenen Zustände der weniger beständigen Form treffen, bevor sie die der beständigeren Form erreicht.

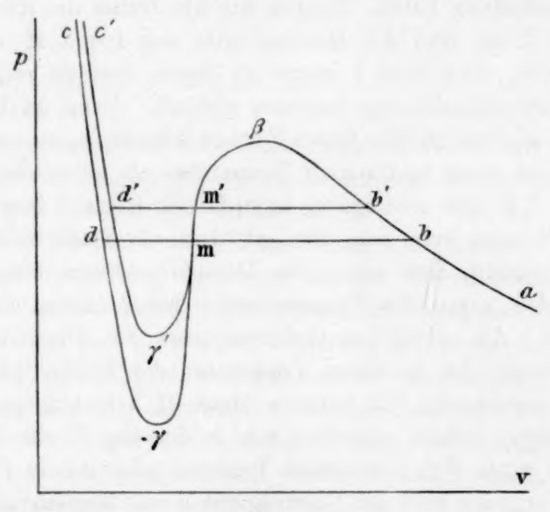


Fig. 4.

Auch über die Form des Anteils $d\gamma$, bezw. $d'\gamma'$ lässt sich einiges aussagen. Gemäss einem wohlbekannten Satz von Clausius muss die Fläche $b\beta m$ gleich der Fläche $m\gamma d$ sein. Für die weniger beständige Form, deren Dampfdruck notwendig der grössere ist, liegt die Gerade der heterogenen Zustände $d'm'b'$ höher, die Fläche $b'\beta m'$ ist also kleiner als $b\beta m$. Darum muss notwendig auch $m'\gamma'd'$ kleiner sein als $m\gamma d$ und etwa so liegen, wie in der Fig. 4 gezeichnet. Daraus folgt, dass auch von der Seite des flüssigen Zustandes der labile Punkt von der unbeständigen Form relativ früher erreicht wird als von der beständigen,

und dass also erstere von beiden Seiten ein engeres metastabiles Gebiet haben muss als die letztere.

Diese Schlüsse sind durch Analogie auf die Zustandsänderung festflüssig, sowie allgemeine chemische Zustandsänderungen auszudehnen. Doch geht aus dem früher Gesagten hervor, dass die Analogie unzweifelhaft sehr weit geht. Durch die Betrachtung von Dampf- oder Dissociationsdrucken der fraglichen Stoffe (deren Zahlenwert nicht bekannt zu sein braucht) kann man übrigens an die Stelle der Analogie in ziemlich weitem Umfange bindende Schlüsse setzen.

41. Bevor wir diesen Gegenstand verlassen, wird es zweckmässig sein, noch auf einen Punkt hinzuweisen, der mit diesen Erörterungen in nahem Zusammenhange steht. Je nach der Lage der drei Dampfdruckkurven eines Stoffes, der in drei verschiedenen Formen auftreten kann, treten zwei wesentlich verschiedene Fälle ein, die eine bestimmte physische Bedeutung haben. Nennen wir wie früher die Kurve der flüssigen Phase I, so sind die Durchschnitte von I mit II und III die Schmelzpunkte. Nun muss I immer so liegen, dass sie rechts schliesslich zu unterst ist, also am flachsten verläuft. Denn da bei erhöhter Temperatur schliesslich alle festen Formen schmelzen, so muss die flüssige Phase von einer bestimmten Temperatur ab jedenfalls die beständigste sein, d. h. den niedrigsten Dampfdruck haben. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man überlegt, dass alle Stoffe beim Schmelzen Wärme aufnehmen, dass also diese Dampfdruckkurve einen kleineren Neigungswinkel gegen die Temperaturaxe haben muss, als die einer festen Phase. Aus ähnlichen Gründen muss die Phase mit steilster Dampfdruckkurve bei niedriger Temperatur die beständigste sein; sie ist mit III bezeichnet. Die mittlere Phase II kann dagegen zwei verschiedene Lagen haben; entweder wie in der Fig. 3, die ich zur Bequemlichkeit unter Fig. 5 nochmals hersetze, oder wie in Fig. 6. Zum leichteren Vergleich sind die Schmelzpunkte mit Kreisen und die Umwandlungspunkte (die Schnitte zwischen II und III) mit Quadraten gekennzeichnet. Man sieht alsbald, dass in Fig. 6 der Umwandlungspunkt oberhalb der Schmelzpunkte liegt, also, da Schmelzpunktsüberschreitungen sich bei festen Körpern nicht ausführen lassen, überhaupt nicht zugänglich ist. In Fig. 5 dagegen liegt der Umwandlungspunkt unterhalb der Schmelzpunkte und ist also im stabilen Gebiete.

Diese Unterschiede drücken die oben erwähnte Verschiedenheit der monotropen und enantiotropen Stoffe aus, von denen die ersten keine (zugängliche) Umwandlungstemperatur haben, sondern im ganzen Gebiete, in dem sie fest sind, eine stabile und eine instabile Form auf-

weisen. Die zweiten haben dagegen den Umwandlungspunkt unterhalb der beiden Schmelzpunkte, und das Verhältnis der Beständigkeit wechselt an dieser Stelle zwischen den beiden Formen[1]).

Aus der Betrachtung der Fig. 6 ergiebt sich gleichfalls unmittelbar die erfahrungsmässig festgestellte Thatsache, dass der Schmelzpunkt der metastabilen Form immer niedriger liegen muss, als der der stabilen.

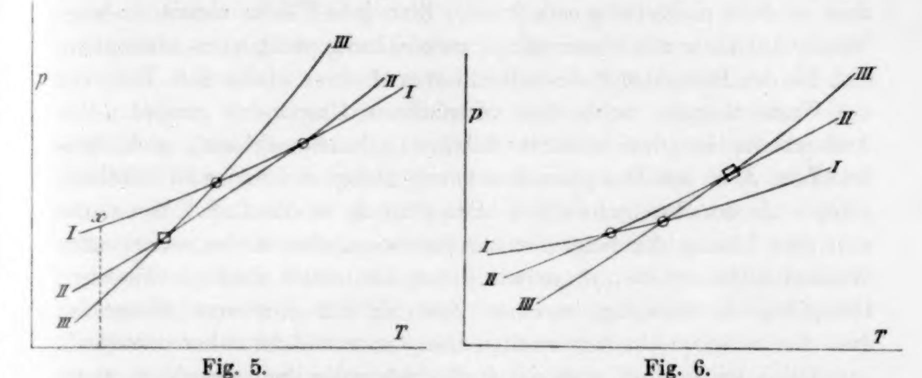


Fig. 5. Fig. 6.

42. Von diesen allgemeinen Betrachtungen wenden wir uns zu den Erscheinungen am Natriumchlorat wieder zurück, welche noch zu einer Anzahl weiterer Bemerkungen Anlass geben.

Bei den mikroskopischen Beobachtungen tritt sehr deutlich zu Tage, wie die Vorstellung entstehen musste, dass Reiben mit einem harten Gegenstande an den Gefässwänden die Krystallisation ebendort begünstigt. Es ist nicht etwa eine Änderung in der Beschaffenheit der Oberfläche an diesen Stellen, wodurch sich die neuwachsenden Krystalle massenhaft an dem Strich ablagern, sondern ein wirkliches Aussäen. Durch das Reiben werden sehr kleine Trümmer der fertigen Krystalle abgetrennt, die an den geriebenen Stellen liegen bleiben, alsbald zu wachsen beginnen und so den Weg bezeichnen, längs dessen die Zertrümmerung stattgefunden hatte.

---

[1]) Bereits vor längerer Zeit (Lehrbuch der Allgem. Chemie (1. Aufl.) I, 695. 1885) habe ich ausgesprochen, dass der früher von Lehmann als physikalische Metamerie und Polymerie bezeichnete Unterschied auf der gegenseitigen Lage der Schmelz- und Umwandlungstemperatur beruht. Doch halte ich es nicht für überflüssig, die obige anschauliche Darstellung der Verhältnisse zu geben, da jene Bemerkung trotz ihrer Einfachheit gelegentlich nicht verstanden und daher mit ebensoviel Ausführlichkeit wie Unklarheit bekämpft worden ist (Arzruni, Physikal. Chemie der Krystalle, S. 303. Braunschweig 1893).

Während der Korrektur geht mir die Habilitationsschrift von Dr. Schaum, Marburg (Über die Arten der Isomerie) zu, in welcher ich die gleiche figürliche Darstellung finde.

43. Es ist schon früher bemerkt worden, dass das an der Oberfläche des Verdünnungsmaterials haftende Wasser ausser stande ist, das zugemischte Salz aufzulösen, obwohl seine Menge unverhältnismässig viel mehr beträgt, als zur Lösung unter gewöhnlichen Verhältnissen erforderlich wäre. Man kann, ganz abgesehen von Spekulationen über den Aggregatzustand des adsorbierten Wassers, unmittelbar beweisen, dass es dazu nicht fähig sein kann. Eine jede Fläche nimmt so lange Wasser aus einer mit Wasserdampf unvollständig gesättigten Atmosphäre auf, bis der Dampfdruck des adsorbierten Wassers gleich dem Teildruck des Wasserdampfes unter den vorhandenen Umständen geworden ist. Andererseits ist das benutzte Salz, das Natriumchlorat, nicht zerfliesslich, d. h. der Dampfdruck seiner gesättigten Lösung ist erheblich grösser als der durchschnittliche Dampfdruck in der Luft. Wenn also sich eine Lösung des beigemischten Salzes auf Kosten des adsorbierten Wassers bilden wollte, so müsste dieses aus einem Zustande kleineren Dampfdruckes freiwillig in einen Zustand mit grösserem übergehen; dies aber widerspricht dem zweiten Hauptsatze und ist daher unmöglich.

Diese Bemerkung wird durch den folgenden, unbeabsichtigt angestellten Versuch erläutert. Um die die Genauigkeit so sehr beeinträchtigenden Staubteilchen, die in der Luft herumfliegen und sich den Proben während der Herstellung in unkontrollierbarer Weise beimischen, zu vermeiden, stellte ich einige Verreibungen von Natriumchlorat mit Quarzpulver in einem Kasten her, dessen Wände mit feuchtem Filtrierpapier zum Abfangen des Staubes bedeckt waren, und der nur an einer Seite ein Loch für die Hand am Pistill enthielt. Indessen stellte sich heraus, dass schon die Verdünnung $D5$, die sonst eine deutliche Krystallabscheidung gegeben hatte, sich als vollkommen steril erwies. Zur Feststellung, ob es sich um ein Zerfliessen des Salzes in der mit Wasserdampf nahezu gesättigten Luft der Kammer handelte, brachte ich eine früher hergestellte Verdünnung $D4$, die, unmittelbar vorher geprüft, sich als sehr stark wirksam erwies, in die Kammer und stellte nach Verlauf einiger Minuten neue Proben an. So lange das Pulver in der Nähe des Handloches lag, behielt es seine Wirksamkeit bei; als es aber in den hinteren Teil der Kammer gebracht wurde, wo die Luft vollständiger mit Feuchtigkeit gesättigt war, hörte sehr schnell jede Fähigkeit auf, Krystallisation in der übersättigten Lösung hervorzurufen. Unter diesen Umständen hatte also das Salz genügend Wasser aufnehmen können, um in Lösung überzugehen. Die Probe hatte dabei ihre pulverförmige Beschaffenheit behalten, zeigte aber grössere Neigung zum Zusammenballen.

44. Offenbar wird neben einer ungesättigten Lösung von Natriumchlorat die gleiche Wirkung eintreten, während neben einer übersättigten Lösung kein Zerfliessen möglich ist und das Pulver daher seine Wirksamkeit beibehalten muss. Was neben einer gesättigten Lösung geschehen wird, ist nicht unmittelbar zu sagen; überlegt man indessen, dass kleine Stückchen Salz wegen ihrer relativ grösseren Oberflächenenergie löslicher sind als grosse, so wird man erwarten können, dass auch neben einer gesättigten Lösung, d. h. einer Lösung, in der festes Salz liegt, das sehr feine Pulver in der Verreibung allmählich zerfliessen wird. Dieser Vorgang wird dadurch begünstigt, dass in dem Gemisch von gesättigter Lösung und festem Salz aus gleichen Gründen allmählich das feinere Salzpulver verschwinden muss und grösseren Krystallen Platz machen; dadurch wird die Lösung etwas weniger konzentriert und nimmt einen etwas grösseren Dampfdruck an. Natürlich bleibt durch diese Betrachtungen die Frage nach der erforderlichen Zeit noch ganz unentschieden, und der eben geschilderte Vorgang, der jedenfalls nur durch überaus kleine Unterschiede der Löslichkeit und des Dampfdruckes betrieben wird, kann Stunden, Tage oder auch Jahre bis zu seiner Vollendung, d. h. bis zum Zerfliessen des letzten Salzteilchens in der Verreibung brauchen.

Die Versuche wurden mit Natriumchlorat in Quarz in der Verdünnung *D*4 angestellt, indem die fraglichen Lösungen in Glasdosen mit aufgeschliffenem Deckel, wie sie zu bakteriologischen Zwecken gebraucht werden, gegeben wurden. Die Proben kamen auf Unterlagen von Filtrierpapier (zur Erleichterung des Wasserdampfverkehrs) und wurden durch kleine Dreifüsse aus Glas in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche gehalten. Um die Temperaturschwankungen möglichst langsam und gering zu machen, wurden die Dosen in einem Schrank möglichst weit vom Ofen entfernt untergebracht. Doch ist immerhin, da Temperaturänderungen nicht ausgeschlossen waren, das Ergebnis der Versuche nicht als rein anzusehen.

Die verdünntere Lösung war aus einer gesättigten durch Zusatz von $^1/_{10}$ Wasser hergestellt worden; in der gesättigten befanden sich beträchtliche Mengen des festen Salzes, von dem einzelne Stücke bis über die Oberfläche hervorragten.

Fünf Stunden nach der Aufstellung des Versuches liess bereits die Probe über der ungesättigten Lösung eine Verminderung der Zahl der Keime erkennen; nach 24 Stunden war sie unwirksam geworden. Die über der gesättigten Lösung stehende Probe hatte nach 20 Tagen ihre

Fähigkeit, Krystallisation zu bewirken, noch nicht eingebüsst. Der Versuch wird fortgesetzt.

45. Es hat einiges Interesse, darauf hinzuweisen, in welchem Verhältnisse der Fall mit der gesättigten Lösung zu den beiden anderen Fällen mit der ungesättigten und der übersättigten steht. In diesen wird auf Grund der endlichen Unterschiede des Dampfdruckes ein entgegengesetztes Resultat erhalten: über der einen zerfliesst das Salz, über der anderen nicht. Für den zwischenliegenden Fall der gerade gesättigten Lösung ist keine dritte Möglichkeit vorhanden, während doch das Symmetriebedürfnis, das für derartige Probleme ein nicht zu verachtender Führer ist, eine solche verlangt. Die Lösung des Problems erfolgt dadurch, dass hier für das Ergebnis Ursachen thätig werden, die von einer anderen Grössenordnung sind, als die vorher betrachteten; es tritt sozusagen eine andere Schicht von Erscheinungen hier in Wirkung, nachdem die grossen Unterschiede entfernt sind.

Auch der auf gleichen Grundlagen beruhende Schluss, dass bei Anwendung eines Pulvergemisches von verschiedener Korngrösse theoretisch gesprochen ein Gleichgewicht erst eintreten kann, nachdem die Korngrösse überall gleich geworden ist, bietet mancherlei Anregung. Man erkennt hier eine Regelung der Formen ohne räumliche Berührung durch Vermittelung eines Agens, des Wasserdampfes, in welchem nichts von dem der Umformung unterliegenden Stoffe enthalten ist.

46. Die in der Siedhitze gesättigte Natriumchloratlösung ist bei gewöhnlicher Temperatur bereits im labilen Zustande, denn sie setzt auch im zugeschmolzenen Rohre eine Krystallisation des wasserfreien Salzes ab. Eine Lösung aus 107 Chlorat auf 100 Wasser hält sich dagegen bei Zimmertemperatur beliebig lange und kann gut zu den Versuchen dienen. Mit dieser ergab sich, dass beim Verdünnen mit Quarz die Wirksamkeit sich zwischen den Verreibungen $D5$ und $D6$ verlor. Das durchschnittliche Gewicht eines Chloratteilchens in den Verreibungen betrug daher 10^{-9} g oder ein Milliontel Milligramm, da die zu einer Probe genommene Menge zwischen 0.1 und 1 mg schwankte. Ebenso gross ist daher auch die auf diesem Wege noch erkennbare Menge.

47. Da beim Abdampfen einer beliebig verdünnten Lösung von Natriumchlorat somit notwendig ein labiler Zustand in Bezug auf das feste Salz erreicht wird, dieses sich also jedenfalls ausscheiden wird, wenn es unter den vorhandenen Umständen in fester Gestalt bestehen kann, so war ein anderer, bequemerer Weg möglich, die untere Grenze hierfür kennen zu lernen. Man brauchte nur von einer Lösung des Salzes kleine Mengen zu verdampfen und den Rückstand zu prüfen,

um bei stufenweiser Verdünnung der Lösung zu der gesuchten Grenze zu gelangen.

Die Versuche wurden zuerst so angestellt, dass ein schmaler Platinspatel, der durch Breithämmern eines an eine Glasröhre angeschmolzenen Platindrahtes erhalten worden war, mit der fraglichen Lösung benetzt, vorsichtig in der Nähe einer Flamme getrocknet und dann in den unter dem Mikroskop liegenden Tropfen der übersättigten Lösung gebracht wurde. War festes Salz am Spatel, so liess sich bald das Weiterwachsen der an sich nicht erkennbaren Krystalle beobachten. Eine noch empfindlichere Reaktion ist die Entstehung unzähliger kleiner Krystalle beim Reiben des Spatels auf der Glasfläche des Objektträgers, doch verlangt diese Methode grosse Vorsicht, denn wenn durch einiges Liegen des Tropfens an der Luft am Rande bereits Krystalle ausgeschieden waren, so können diese die Reaktion verursachen. Doch gelingt es bei einiger Übung, diese beiden Erscheinungen gut zu unterscheiden; ohnedies müssen die Versuche mehrfach wiederholt werden.

Auf diese Weise fand ich, dass eine Lösung, die 0.001 Natriumchlorat enthielt, noch völlig sicher bei jedem einzelnen Versuch wirkte, eine zehnmal so verdünnte mit 0.0001 Chlorat bei den meisten Versuchen Krystallisation ergab, eine viermal verdünntere aber keine Reaktion mehr erkennen liess. Der Spatel war bei diesen Versuchen blank poliert, und das Gewicht einer Benetzung betrug 0.06 mg. Daraus folgt, dass unter den beschriebenen Umständen eine Menge von etwas weniger als 10^{-8} g Natriumchlorat erkennbar war.

48. Diese Menge kann indessen noch merklich verkleinert werden. Um das Trocknen vorsichtiger ausführen und zu diesem Zweck das Verschwinden der Flüssigkeit auf der Oberfläche des Spatels besser erkennen zu können, platinierte ich diesen und glühte ihn aus, wodurch er eine mattgraue Fläche erhielt. Die unerwartete Folge dieser Änderung war, dass die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion bedeutend hinausgeschoben wurde; die zweifelhafte Lösung von 0.0001 reagierte nun überaus deutlich, und schliesslich fand sich in der Verdünnung von 0.000001 die Grenze, welche den Spatel gleich oft steril liess und wirksam machte. Die auf diese Weise zu beobachtende kleinste Menge von Natriumchlorat beträgt somit etwa 10^{-10} g oder ein Zehnmilliontel Milligramm. Dies trifft recht nahe mit der durch Verreiben mit Quarz gefundenen Grenze von 10^{-9} zusammen.

49. Bezüglich der Technik dieser Versuche ist noch nachzutragen, dass für jede neue Probe der Spatel durch Abwaschen mit Wasser und Ausglühen sterilisiert wurde; man thut gut, sich zuweilen unter der

Arbeit zu überzeugen, dass ein so behandelter Spatel wirklich keine Krystallisation hervorruft, und auch blinde Versuche, in denen man nur Wasser auf dem Spatel verdampft, einzuschalten, so dass man sicher ist, nicht durch irgend welche unbeachtete Zufälligkeiten den Spatel während der Operationen infiziert zu haben. Es zeigt sich nicht selten, dass, wenn man längere Zeit mit einem Salz gearbeitet und nicht dafür Sorge getragen hat, seine Verbreitung als Staub zu vermeiden, es sehr schwer hält, unkontrollierbare Infektion auszuschliessen. Die wichtigste Regel, an deren Einhaltung man sich gewöhnen muss, ist die, keine Gelegenheit zur Bildung und Verbreitung festen Salzes zu geben, indem man alles Gerät während des Nichtgebrauches mit Wasser in Berührung lässt und alle Lösungen und Krystalle des Salzes, die nicht mehr benutzt werden, baldigst in mit Wasser gefüllte Schalen und in das Ausgussbecken befördert, wo sie fortgespült werden. Besonders nachteilig ist, Salzlösungen mit dem Handtuch abzuwischen, da sie in diesem krystallisieren und dann massenhaften Staub geben. Wo Abwischen nötig ist, nimmt man jedesmal frisches Fliesspapier, das nach dem Gebrauch sofort ins Wasser geworfen wird.

50. Die Unsicherheit, welche bei den mikroskopischen Versuchen darin lag, dass der Tropfen an der freien Luft sowohl einer beständigen Verdunstung, wie auch der Infektion durch Staubkeime ausgesetzt war, veranlasste mich zu der Ausbildung eines anderen Verfahrens. Es lag einerseits nahe, die in der biologischen Technik üblichen Einrichtungen der „feuchten Kammer“ oder des „hängenden Tropfens“ zu verwenden, doch sah ich hiervon ab, da die bequeme Zugänglichkeit der Probe dadurch sehr beeinträchtigt worden wäre. Dagegen bot sich in Nachahmung der bakteriologischen Technik ein makroskopisches „Kulturverfahren“ dar, welches Sicherheit mit Bequemlichkeit in solchem Masse vereinigt, dass ich die nachstehenden Versuche fast ausschliesslich nach dieser Methode ausgeführt habe. Die mikroskopische Methode wird daneben ihr Recht für die erste Orientierung immer behalten, und die Anschauung des sichtbaren Wachstums der Krystalle von den Keimen aus ist für die Ausbildung des Beobachters von grösstem Wert; doch sichert die Möglichkeit, die Beobachtungen über eine beliebig lange Zeit auszudehnen, der „Kulturmethode“ ihre Überlegenheit für die endgültige Arbeit.

Das Verfahren besteht darin, dass man die übersättigte Lösung in kleine Proberöhrchen bringt, die mit Gummistopfen verschlossen beliebig lange aufbewahrt bleiben können, das zu prüfende Objekt hineinbringt und nach einiger Zeit, die nach der Beschaffenheit des gelösten Stoffes

von einigen Minuten sich bis zu Stunden ausdehnt, das Vorhandensein oder die Abwesenheit von ausgeschiedenen Krystallen feststellt. Man ermittelt auf diese Weise nicht nur das Vorhandensein der Keime, sondern erlangt auch eine annähernde Schätzung ihrer Anzahl.

Die Einzelheiten des Verfahrens sind folgende. Durch einige vorläufige Versuche ermittelt man die Konzentration, in welcher die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zwar übersättigt, aber noch nicht labil ist; sie wird in der Folge bei den untersuchten Salzen immer angegeben werden. Die heisse Lösung wird mittels einer Pipette in die Proberöhrchen übertragen, wobei man eine Benetzung des oberen Randes sorgsam vermeiden muss. Dies geschieht leichter, wenn man das untere Rohr der Pipette ziemlich schmal nimmt und es nahe an der Mündung mit drei oder vier Glastropfen versieht, die warzenförmig vorstehen und die Spitze von der Wand des Proberöhrchens fern halten. Da beim Einfüllen wegen der Verdunstung der warmen Lösung sehr oft Krystalle auftreten, bringt man die zur Hälfte gefüllten, offenen Röhrchen mit Hilfe eines metallenen Trägers in ein Bad mit siedendem Wasser, um alle entstandenen Krystalle in Lösung zu bringen und die Flüssigkeit so zu „sterilisieren". Dazu dienen Träger, die die gleichzeitige Behandlung einer grösseren Anzahl Röhrchen gestatten. Die aus dem Wasserbade genommenen Röhrchen werden alsbald mit dem Gummipfropfen verschlossen und sind nach dem Abkühlen, das man erforderlichen Falles durch Einsetzen des Trägers in kaltes Wasser beschleunigen kann, gebrauchsfertig.

51. Zum Arbeiten dient ein Brettchen, das mit Löchern von der Weite der Proberöhren versehen und in schräger Lage unter 45° gegen den Horizont aufgestellt ist. In solcher Lage kann man die Röhrchen sogar tagelang offen stehen lassen, ohne Infektion befürchten zu müssen, da der hineinfallende Staub in der Nähe der Mündung liegen bleibt. Freilich muss man bei der Benutzung eines solchen Röhrchens Sorge tragen, dass von diesem Teile keine Infektion ausgeht; sie macht sich dadurch kenntlich, dass die Krystalle an der Oberfläche entstehen und nicht von den eingebrachten Proben aus.

Die frisch hergestellten Röhrchen sind an dem oberen Teil mit Wassertröpfchen bedeckt, die durch Destillation aus der warmen Lösung dahin gelangt sind. Hierdurch werden in diesem Teile und am Stopfen etwa vorhandene Keime wirksam beseitigt. Nach 24 Stunden ist dieses Wasser verschwunden und wieder von der Lösung aufgenommen. Diese ist dadurch an der Oberfläche verdünnt und kann sich im ungesättigten Zustande befinden. Eine solche Lösung wäre im stande,

aus einer eingeführten Probe, die mit ihr zuerst in Berührung kommt, das feste Salz aufzulösen und so Täuschungen hervorzurufen. Man muss daher Sorge tragen, durch Bewegung des Röhrchens die oberflächliche Verdünnung zu beseitigen (wobei der Stopfen nicht benetzt werden darf), wenn man die Röhrchen bald nach der Herstellung benutzt; später gleicht sich durch Diffusion die Konzentration selbstthätig aus. Eine Krystallisation der im oberen Teile vorhandenen und durch den ersten Beschlag gelösten Krystallkeime kann aus früher (Seite 315) erörterten Gründen nicht stattfinden; es kann höchstens eine metastabile übersättigte Lösung von der Konzentration der Hauptmenge entstehen, wenigstens wenn grössere Temperaturunterschiede ausgeschlossen sind.

52. Um die Probe hineinzubringen, öffnet man das Röhrchen, während man es schräg hält, und lässt die mit einem sterilisierten Platinspatelchen geschöpfte Probe unter momentanem Aufrichten unmittelbar in die Lösung fallen. Dann wird das Röhrchen verschlossen und in fast wagerechter Lage schnell hin und hergedreht, um die Probe zu verteilen; schliesslich wird es ruhig hingelegt. Bei der von mir benutzten Röhrenweite von 8 bis 9 mm bleibt die Flüssigkeit im unteren Teil, ohne bis an den Stopfen zu fliessen, namentlich wenn die Flächen beim Gebrauch etwas fettig geworden sind; nötigenfalls lagert man die Röhrchen unter ganz schwacher Höherstellung des oberen Endes.

Nach einigen Minuten bis zu einer Stunde — die Zeit kann beliebig ausgedehnt werden — beobachtet man das Röhrchen wieder und kann meist ohne Schwierigkeit erkennen, ob Krystalle aufgetreten sind oder nicht, und im ersten Falle auch die Zahl der Krystallisationsmittelpunkte und damit die der vorhanden gewesenen Keime annähernd zählen. Letzteres ist natürlich nur möglich, wenn nur wenige Keime vorhanden sind; handelt es sich um mehr als zehn oder zwanzig, so erhält man meist zusammenhängende Drusen und kann schon sehr bald nach dem Einsäen das Eintreten reichlicher Krystallisation beobachten.

Sind die Keime sehr wenig zahlreich und gleichzeitig sehr klein, so kann es oft ziemlich lange dauern, bis eine deutliche Krystallisation vorhanden ist. Ein sehr kleines Krystallfragment wächst immer viel langsamer als ein grösseres, und erst wenn es eine gewisse Ausdehnung erreicht hat, wird es schnell grösser.

53. Auf Grund der früher (S. 315) erwähnten Überlegungen, welche sich auf die Beteiligung der Oberflächenenergie am Gleichgewicht beziehen, muss man bekanntlich schliessen, dass die Löslichkeit eines festen Körpers unter gegebenen Umständen von seiner Zerteilung abhängt, so dass eine Lösung in Bezug auf makroskopische Krystalle

übersättigt sein kann, in Bezug auf sehr kleine dagegen untersättigt. Demnach würde die Grenze der Kleinheit eines Krystalls, wenn sie nach der Methode der übersättigten Lösung bestimmt wird, von dem Betrage der Übersättigung abhängen müssen, und es sollte Krystallstückchen geben, welche in einer weniger übersättigten Lösung sich als unwirksam, weil löslich, erweisen, während sie in einer mehr übersättigten Lösung sich vergrössern. Meine Versuche über diese Frage, die naturgemäss eine grosse Vorsicht in der Beurteilung erfordern, sind noch nicht so weit gediehen, dass ich ihre Ergebnisse mitteilen könnte. Die hier berichteten Thatsachen sind durch die Angabe der benutzten Konzentrationen der übersättigten Lösungen hinreichend eindeutig gemacht.

54. Mit Hilfe der „Kulturmethode“ führte ich die Versuche über die aus einer Lösung von Natriumchlorat abzuscheidende Menge festen Salzes weiter. Dazu dienten dünne Platindrähte von 5 cm Länge, die in Glasröhren befestigt und am Ende zu einer Schleife aufgewickelt waren. Alle Schleifen wurden doppelt über einen und denselben Glasstab von 1 mm Durchmesser gewickelt und dann platiniert. Der Tropfen Lösung in einer solchen Schleife wog 0·39 mg.

Es wurde mit einer solchen Schleife, nachdem sie sterilisiert war, ein Tropfen Lösung aufgenommen und verdampft, indem der Draht etwa 2 cm von der Schleife entfernt erhitzt wurde. Man kann das Verschwinden der Flüssigkeit in der Öse sehr deutlich beobachten und nimmt gleichzeitig den Draht von der Flamme fort, lässt ihn einige Augenblicke abkühlen und bringt ihn dann in das geöffnete, schräg gehaltene Gläschen, das in gleicher Stellung in seinen Träger gestellt wird. Je nachdem man das Ergebnis sofort kennen lernen will oder nicht, verfährt man etwas verschieden. Im ersten Falle bewegt man die Platinöse unter gelinder Reibung im unteren kegelförmigen Teile des Röhrchens hin und her und erzielt auf diese Weise, wenn ein Keim vorhanden war, alsbald die Ausscheidung einer Wolke von kleinen Kryställchen, indem durch Zertrümmern der ersten Anschüsse schnell unzählige Keime entstehen. Da hierbei eher die Gefahr einer unbeabsichtigten Infektion droht, die durch das Verfahren selbst schwer erkennbar gemacht wird, so ist es bei entscheidenden Versuchen besser, die Drahtöse ruhig in der Lösung liegen zu lassen und sie erst nach einiger Zeit auf das Vorhandensein von Krystallen, die sich inzwischen aus den Keimen gebildet haben, zu untersuchen.

55. Die Grenze, bis zu welcher nach diesem Verfahren Krystallisation beobachtet werden konnte, lag bei der Verdünnung 8×10^{-7},

was bei dem Tropfengewicht von 0·4 mg $3{\cdot}2 \times 10^{-10}$ g für das Gewicht des noch nachweisbaren Natriumchlorats ausmacht. Die Zahl ist etwas grösser als die nach der Spatelmethode unter dem Mikroskop gefundene, die $0{\cdot}6 \times 10^{-10}$ betrug. Der Grund davon kann in der grösseren Oberfläche der Drahtöse gegenüber dem Spatel zu suchen sein, durch welche ein grösserer Anteil des Natriumchlorats in den adsorbierten und daher unwirksamen Zustand gebracht wird, doch möchte ich noch zögern, den Unterschied als reell anzuerkennen, und begnüge mich mit dem Hinweis, dass beide unabhängig ermittelten Werte von der gleichen Grössenordnung sind und auch mit der durch Verreibung gefundenen Grenze besser als zu erwarten übereinstimmen.

56. Es war oben bemerkt worden, dass der blanke Spatel eine viel niedrigere Grenze gab als der platinierte, d. h. dass er mehr Salz brauchte als dieser. Diese Thatsache zeigt, dass ausser der Adsorption auf der Oberfläche des Metalls hier noch eine andere Ursache wirksam ist, welche das Entstehen eines festen Krystalls hindert, denn jene ist am platinierten Spatel grösser. Wo die Ursache zu suchen ist, habe ich nicht ausfindig gemacht; auch ist der Gegenstand nicht weiter verfolgt worden. Vermutungsweise möchte ich nur bemerken, dass man daran denken kann, dass das Krystallisieren der bis zum labilen Zustande übersättigten Salzlösung, das die Grundlage des Verfahrens ist, auf dem blanken Platin möglicherweise langsamer und ungewisser erfolgt als an der platinierten Oberfläche, und dass an ersterer die sehr kleinen Mengen Salz vielleicht in amorphem Zustande sich aus der eingedampften Lösung abzusetzen die Fähigkeit haben.

57. Mit Kalialaun wurden ganz ähnliche Ergebnisse erhalten. Verreibungen mit Milchzucker gaben bis *D* 8 reichliche Krystalle nach der Kulturmethode im Proberöhrchen; bei *D* 10 war die Wirkung gering. Doch gelang es nicht, wie beim Natriumchlorat, zu einem unzweifelhaften Ende zu gelangen, da alle weiteren Verreibungen immer einzelne Krystalle hervorbrachten. Die Ursache davon liegt in der weiten Verbreitung des Alauns im Staube, welche schon von Gernez bemerkt worden war, und derzufolge auch frischer Milchzucker, aus der Mitte einer grösseren Menge genommen, sich in geringem Masse alaunhaltig erwies, als er nach der Kulturmethode geprüft wurde. Ganz ebenso verhielt sich eine Reihe von Verreibungen, welche Herr Dr. W. Schwabe in seiner Apotheke hatte darstellen lassen. Die Reibemaschinen befinden sich dort in verschliessbaren Kästen, so dass während der Arbeit der Zutritt von Staub aus dem Raume so gut wie vollkommen ausgeschlossen ist. Trotzdem fand ich dasselbe Bild: bis zu

$D\,8$ reichliche Krystallisation, bei $D\,9$ einzelne Krystalle, die bei $D\,10$ annähernd in gleicher Menge aufzutreten schienen.

58. Man wird also für Alaun eine ähnliche, nur um zwei oder drei Potenzen weiter gehende Grenze für die mögliche Verdünnung anzunehmen haben, wie die früher gefundene. Trotz der Unsicherheit, die in der Mitwirkung des Staubes liegt, möchte ich es für eine Thatsache halten, dass die Grenze bei kleineren Mengen für Alaun liegt, als für Natriumchlorat. Wie aus den späteren Mitteilungen über Borax und Chlorbaryum hervorgehen wird, giebt es unzweifelhafte Fälle, die sich dem Alaun ähnlich verhalten. Allerdings besteht zwischen diesen Versuchen und denen mit Natriumchlorat noch der weitere Unterschied, dass hier die Verdünnungen mit Milchzucker, beim Natriumchlorat aber mit Quarz hergestellt worden sind.

59. Als die Proben nicht mit einer übersättigten Lösung von Kalialaun, sondern mit einer solchen von Ammoniakalaun gemacht wurden, ergab sich ganz das gleiche Verhältnis. Daraus ist zu schliessen, dass isomorphe Keime bis zu derselben Grenze wirksam sind, wie identische. Ich war zweifelhaft gewesen, ob ich dieses Resultat erwarten dürfte. Denn man wird zugeben müssen, dass sich ein Salz in der Lösung eines isomorphen auflösen wird, selbst wenn die Lösung in Bezug auf dieses gesättigt ist, da erst bei einer bestimmten Konzentration in Bezug auf das neue Ion die Lösung für das andere Salz wieder gesättigt sein kann. Dass dennoch die Krystallisation eintritt, glaube ich so deuten zu müssen, dass unmittelbar bei der Berührung des isomorphen Keims mit der Lösung eine Diffusion des gelösten Salzes in den festen Keim stattfindet, wodurch sich etwas von dem gelösten Salze in krystallinischer Form bildet; geht hernach der Keim in Lösung, so ist doch etwas von dem gelösten Salze bereits krystallinisch vorhanden, und der Keim ist wirksam. Hierbei ist von dem Begriffe der festen Lösungen Gebrauch gemacht, welcher ja bei isomorphen Gemischen seine unzweideutigste Anwendung und Bestätigung gefunden hat.

60. Es war mir von Interesse, den gleichen Versuch mit einem isomorphen Salze anzustellen, dessen beide Bestandteile verschieden von denen in der übersättigten Lösung waren. Dazu dient mir Chromalaun, gegen eine Lösung von Ammoniakalaun, wo sowohl die einwertigen Metalle, Kalium und Ammonium, wie die dreiwertigen, Chrom und Aluminium, verschieden waren. Auch hier fand ich dieselben Verhältnisse wieder und konnte keine Verminderung der Wirkung bemerken.

61. Nach der Methode des Eintrocknens der Lösungen an der Platinöse liess sich der Alaun nicht untersuchen, da die Lösung bei der

Verdampfung in einer etwas über der Zimmertemperatur liegenden Wärme nicht durch einen labilen Zustand geht, sondern dauernd metastabil bleibt, so dass die Flüssigkeit schliesslich zu undeutlichen Krystallen eines wasserärmeren Alauns eintrocknet. Es geht dies schon aus den älteren Versuchen von Löwel[1]) hervor und bestätigte sich, als ich versuchte, das beim Natriumchlorat geschilderte Verfahren auf den Alaun anzuwenden. Nicht nur verdünntere Lösungen gaben durchaus keine Reaktion, sondern auch die übersättigten kann man an der Drahtöse eintrocknen, so dass sichtbare Salzkrusten entstehen, ohne dass diese fähig sind, die gewohnte Krystallisation hervorzurufen. Hat man eben die ungeheure Empfindlichkeit der Alaunlösungen (vgl. S. 322) gegen Keime kennen gelernt, so wirkt dieses Verhalten sehr überraschend.

62. Da krystallisierter Kalialaun noch unter 100° schmilzt, so lässt sich erwarten, dass durch Erwärmen die wirksamen Verreibungen sterilisiert werden können. Dies tritt in der That ein; die Verreibung D 5 in Milchzucker begann bei 70° an Wirksamkeit zu verlieren und war bei 75° vollkommen steril.

63. Dieser Zustand hält sich, wie es scheint, beliebig lange; wenigstens war die erwärmt gewesene Probe am folgenden Tage noch ebenso unwirksam. Als sie aber in der Reibschale nur kurze Zeit gerieben worden war, hatte sie ihre Wirksamkeit wieder angenommen, auch ohne dass etwas von wirksamer Substanz absichtlich hinzugesetzt worden wäre. Es lag dies natürlich an dem Vorkommen des Alauns im Staube der Laboratoriumsluft: ein einziger Keim, der in die Reibschale fällt, genügt, um die ganze sterilisierte Alaunmenge wieder zu beleben, d. h. in Krystalle zu verwandeln.

64. Die Temperatur der Sterilisierung ist bei Kalialaun in Substanz höher, als in der Milchzuckerverreibung. So habe ich bei einer auf 93° erwärmten Probe, die ich mit Hilfe eines frisch gezogenen Glasfadens in die übersättigte Lösung übertrug, noch Wirkung gefunden. Bei 100° war sie indessen gleichfalls völlig verschwunden.

65. Eine sehr merkwürdige Thatsache ist, dass bei verwitterbaren wasserhaltigen Salzen das Verwitterungsprodukt die Krystallisation ebenso bewirkt wie das krystallisierte Salz desselben, dessen Pseudomorphose es ist. Dies ist schon früh bemerkt worden; beim Glaubersalz, mit dem bezüglich der Übersättigung mehr experimentiert worden ist als mit irgend einem anderen Stoff, und bei dem die enorme Verbreitung

[1]) Ann. chim. phys. (3) **43**, 405 (1855).

von Glaubersalzkeimen im Staube, namentlich der Städte, nachgewiesen worden ist, konnte ja immer der Einwand gegen die Keimtheorie gemacht werden, dass Glaubersalz an der Luft verwittert und daher im Staube das Salz $Na_2SO_4 + 10H_2O$, bezüglich dessen die Lösungen übersättigt sind, gar nicht vorhanden ist. Es ergab sich, dass auch das verwitterte Glaubersalz die Krystallisation bewirkt, aber nur so lange, als es nicht einer Temperatur von 34° ausgesetzt gewesen war: dann wurde es unwirksam. Diese Temperatur ist die, bei welcher das krystallisierte Glaubersalz in seinem Krystallwasser schmilzt und daher im festen Zustande überhaupt nicht existiert.

Dieser Umstand hatte de Coppet[1]) veranlasst, besondere Modifikationen des wasserfreien Natriumsulfats anzunehmen, von denen die eine gegen die übersättigten Lösungen wirksam ist, die andere nicht. Die Erscheinung ist indessen allgemein; schon Violette hatte nachgewiesen[2]), dass sich beim Magnesiumsulfat ganz dieselben Verhältnisse zeigen, nur liegt die tödliche Temperatur für dieses Salz bei 108°, entsprechend seinem Verhalten im krystallisierten Zustande. Auch ich habe mich vielfach von der Allgemeinheit dieser Thatsache überzeugt; verwitterter Alaun und Borax wirken ebenso wie frischer.

66. Chromalaun, der an trockener Luft unter Verlust seines halben Krystallwassers in ein violettgraues Pulver übergeht, wurde mit Milchzucker verrieben, um zu sehen, ob vielleicht der wirksame Stoff nur in Spuren vorhanden war; in solchem Falle hätte die Wirksamkeit viel früher aufhören müssen als bei dem unzersetzten Stoffe. Als Flüssigkeit zum Einsäen benutzte ich nicht eine übersättigte Chromalaunlösung, da diese wegen ihrer dunklen Farbe schlecht zu beobachten ist, sondern eine Lösung von Ammoniakalaun, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die Empfindlichkeit einer übersättigten Lösung gegen isomorphe Keime ganz dieselbe ist wie gegen die Keime desselben Salzes, das in der Lösung vorhanden ist. Es ergab sich, dass der verwitterte Chromalaun ganz ebenso wirksam war wie der nicht leicht verwitternde Kalialaun, von dem aus frischen Krystallen die Verreibungen bereitet waren.

67. Ich habe noch nicht die Zeit gefunden, festzustellen, in wie weitem Umfange auch andere Pseudomorphosen, ausser denen, die durch blosse Verwitterung entstanden sind, die Fähigkeit haben, übersättigte Lösungen der Mutterstoffe zum Krystallisieren zu bringen, und beschränke meine Betrachtungen daher zunächst auf die einfachen Ver-

---

[1]) Compt. rend. **73**, 1324 (1871).

[2]) Ann. école norm. sup. **3**, 251 (1866).

witterungspseudomorphosen. Hier kann man die Gesamtheit der Thatsachen dahin zusammenfassen, dass Umwandlungsprodukte, deren Bildung ohne zwischenliegende Verflüssigung (bez. Verdampfung) des ursprünglichen Stoffes entstanden sind, immer sich wirksam erweisen. Wendet man den Satz, dass Krystallisation nur durch den fraglichen Stoff in fester Gestalt selbst bewirkt werden kann, auf diesen Fall an, so muss man schliessen, dass auch z. B. im verwitterten Glaubersalz noch eine gewisse Menge unverwitterten Salzes bestehen muss, die nicht verwittern kann. Bei Gelegenheit seiner oben erwähnten Versuche hat de Coppet gezeigt, dass auch nach sehr langem Verweilen im trockenen Vakuum das verwitterte Glaubersalz seine Wirksamkeit behält, also noch Spuren des krystallisierten Salzes unzersetzt beigemischt enthält.

68. Dies führt auf einen merkwürdigen Satz, der sich aus der bisherigen Lehre vom chemischen Gleichgewicht, soviel ich sehen kann, nicht hat ableiten lassen, nämlich, dass, so lange es sich um mehrere feste und gasförmige Phasen handelt, die Menge einer einmal vorhandenen festen Phase nicht null werden kann. Ob die Erscheinung so aufzufassen ist, dass sie in der entstehenden zweiten Phase eine feste Lösung der ersten bildet, deren Konzentration nach bekannten Gesetzen allerdings nicht auf absolut null gebracht werden kann[1]), oder um einen andern Umstand, ist jetzt noch nicht zu erörtern, sondern kann erst durch eingehendere Versuche entschieden werden.

69. Ähnliche Betrachtungen sind auch in Bezug auf die von Carey Lea[2]) beobachteten Zersetzungen anzustellen, welche beim längeren Verreiben fester Stoffe eintreten. Angesichts der erwähnten Arbeiten wäre zu erwarten, dass alsbald durch die Verreibung der vorhandene wirksame Stoff der Zersetzung anheimfallen müsste. Dies mag wirklich teilweise stattfinden, wenigstens bei einigen Salzen; doch wird man auch hier annehmen können, dass, wenn nicht ein flüssiges Zersetzungsprodukt auftritt, die Menge des ursprünglich vorhandenen Stoffes in einer endlichen Menge der Zersetzungsprodukte nicht null werden kann.

---

[1]) Dann müsste man den Schluss ziehen, dass jene erste Phase in der zweiten unter Beibehaltung der Eigenschaften, die sie als fester krystallisierter Körper hat, gelöst ist. Dieser Schluss lässt sich prüfen, indem man sich überzeugt, dass in Fällen des Zusammenkrystallisierens nicht isomorpher Körper, wie solche von Lehmann vielfach studiert und beschrieben sind, der aufgenommene Fremdkörper noch seine überkaltete Schmelze oder übersättigte Lösung zum Krystallisieren zu bringen vermag.

[2]) Phil. Mag. **37**, 470 (1894).

70. Kalium-Natriumtartrat oder Seignettesalz gab sehr unzweideutige Erscheinungen. Da ich durch die inzwischen gemachten Erfahrungen gewarnt worden war, brachte ich, als ich zur Herstellung der Verreibungen schritt, nur die für die erste Verreibung erforderliche Menge von einem Centigramm des Salzes ins Laboratorium (die Verreibungen wurden ausnahmsweise im Verhältnis 1 : 100 hergestellt), und stellte die Reibschale auf eine dicke Glasplatte von 50 cm Seitenlänge, deren Oberfläche mit Glycerin überzogen war, um alle aus der Reibschale sich entfernenden Stäubchen abzufangen und festzuhalten. Zwischen je zwei Verreibungen wurde die Reibschale sorgfältig ausgewaschen und mit frischem Filtrierpapier, das sofort in Wasser geworfen wurde, getrocknet. Alles sonst gebrauchte Gerät wurde entweder für jeden Versuch neu genommen, oder durch Abwaschen sterilisiert. So erhielt ich auch ein ganz unzweideutiges Ergebnis: $D\,8$ war deutlich und in jedem Falle wirksam, $D\,10$ und $D\,12$, sowie alle weiteren Verreibungen, waren ausnahmslos unwirksam.

Die geeignete übersättigte Lösung bestand aus 140 Teilen des Salzes auf 100 Teile Wasser. Sie trocknet bei Zimmertemperatur bei einigem Schutz zu einer firnisartigen Masse ein, die bei der Berührung mit einem Krystall sich nur überaus langsam umwandelt.

71. Borax lässt sich sehr leicht übersättigen. Eine Lösung aus 40 Teilen Salz in 100 Teilen Wasser ist sowohl in Bezug auf das gewöhnliche Salz mit 10 Wasser übersättigt, als auch bezüglich des oktaëdrischen Borax mit 7 Wasser. Doch ist sie für das erste, schwerlösliche Salz metastabil, für das andere, weit löslichere, bereits labil. Es ist das ganz dasselbe Verhältnis, wie bei den beiden Hydraten des Natriumsulfats. Demgemäss scheidet die genannte Lösung langsam Krystalle von oktaëdrischem Borax aus, bleibt aber für den gewöhnlichen stark übersättigt.

72. Bei der Herstellung der Verreibungen war ich noch nicht auf die erforderlichen Vorsichtsmassregeln aufmerksam geworden, und prüfte jede einzelne unmittelbar nach der Fertigstellung mittels der Kulturmethode. Dabei habe ich ein unkontrolliertes Hineinkommen von Borax in meine Pulver nicht vermieden, und es ergab sich scheinbar eine Verdünnungsmöglichkeit bis auf $D\,17$. Da diese Zahl so weit von den anderen abwich, bat ich Herrn Dr. W. Schwabe um die Herstellung von Boraxverreibungen in seiner Offizin. Das Ergebnis war, dass $D\,7$ noch wirksam war, die höheren Verreibungen dagegen nicht. Eine Wiederholung des Versuches unter Beobachtung der eben (§ 70) geschilderten Vorsichtsmassregeln ergab als Grenze den gleichen Wert.

73. Borax, der auf dem warmen Ofen bei Temperaturen, die sicher zeitweilig 60° überschritten, verwittert war, erwies sich als wirksam. Ich habe nicht ermittelt, bei welcher Temperatur seine Wirksamkeit aufhört.

74. Chlorbaryum, von dem mir gleichfalls Herr Dr. Schwabe Verreibungen anfertigen liess, gab bei *D* 8 deutliche, bei *D* 9 etwas zweifelhafte Wirkung. Als Versuchslösung diente eine von 50 Teilen des krystallisierten Salzes auf 100 Wasser. Obwohl sie verhältnismässig schwach übersättigt ist — die gesättigte Lösung enthält 42 Teile Salz bei 20° — so scheint sie sich doch bereits im labilen Gebiete zu befinden, oder ihm nahe zu stehen, denn ich konnte Krystallisation selbst durch Reiben mit einem nassen Platindraht hervorrufen, wenn auch erst nach längerer Zeit. Unter Vorbehalt gebe ich als Grenze für die Wirkung der Verreibungen *D* 9 an; über das Verhalten der Lösungen sei folgendes bemerkt.

Beim Einsäen von Keimen krystallisiert die übersättigte Lösung verhältnismässig langsam aus. Krystallisation wird ferner durch fremde Stoffe sehr leicht hervorgerufen; so fand ich beispielsweise keine Probe von Baryumsulfat, welche nicht nach einigen Stunden Krystalle erzeugt hätte, und selbst Abdampfen des Sulfats mit überschüssiger Schwefelsäure konnte ihm die Wirkung nicht nehmen. Doch trat hier die Krystallisation oft erst nach Stunden, in einem Falle sogar erst am folgenden Tage ein. Dass es sich nicht um zufällig hinzugekommene Keime handelte, ging daraus hervor, dass die Krystalle auf dem Baryumsulfat sassen, und nicht auf der Oberfläche der Lösung; diese befand sich zudem in einem horizontal gelegten Proberöhrchen, das mit einem Gummistopfen verschlossen war.

75. Zur Warnung vor möglichen Irrtümern auf diesem wenig gekannten Gebiete will ich berichten, dass ich die eben erwähnten Versuche mit Baryumsulfat in der Absicht angestellt hatte, mich von der Bildung einer gewissen Menge Baryumchlorid durch Eindampfen von Salzsäure über Baryumsulfat zu überzeugen. Gemäss dem durch energetische Betrachtungen sehr wahrscheinlich gemachten Satze, dass alle Stoffe, welche unter gegebenen Verhältnissen in einem homogenen Gebilde möglich sind, auch wirklich sich bilden, wenn auch oft nur in verschwindend geringer Menge, erwartete ich diese Bildung, und gedachte das ausserordentlich empfindlich analytische Mittel, das in den geschilderten Verhältnissen liegt, zum Nachweis des Vorhandenseins zu benutzen. Der Versuch gelang auch in der That jedesmal; doch zeigt die oben geschilderte Erfahrung, wie notwendig es ist, in jedem Falle sich durch

den Gegenversuch von der Bündigkeit der zu ziehenden Schlüsse zu überzeugen.

76. Es wird zum Schlusse dieser aphoristischen Mitteilungen nicht überflüssig sein, auf die analytische Bedeutung der Erscheinungen hinzuweisen. Seit der Erkenntnis der wahren Ursache der Krystallisation der übersättigten Lösungen haben die Forscher, die in dem Gebiete experimentiert haben, insbesondere Violette, Gernez und Lecocq de Boisbaudran, nicht versäumt, auf die analytische Verwendbarkeit dieser Auslösungsvorgänge hinzuweisen. Doch hat eine wirkliche Anwendung, vielleicht mit Ausnahme des Nachweises von einigen Salzen im Staube, nicht stattgefunden; sie ist in der That von einigen Umständen abhängig, die klar erkannt sein müssen, bevor von einer sicheren Anwendung die Rede sein kann.

Liegt die zu untersuchende Probe in Gestalt eines festen Körpers vor, so ist die Frage, ob ein bestimmter Stoff, von dem man eine übersättigte Lösung herstellen kann, vorhanden ist, leicht zu beantworten, und die oben geschilderten Messungen zeigen, dass man sicher Mengen bis zu einem Hunderttausendstel Milligramm erkennen kann. Das ist ungefähr die Grenze der empfindlichsten spektralanalytischen Reaktionen, und man hat hier den Vorteil einer sehr viel grösseren Mannigfaltigkeit der unterscheidbaren Stoffe.

Muss der zu untersuchende Stoff erst aus einer Lösung abgeschieden werden, so hängt die Möglichkeit des Erkennens davon ab, dass man ihn in eine Verbindung überführt, die beim Verdampfen unter den eingehaltenen Verhältnissen durch ein Stadium geht, das bezüglich der fraglichen Verbindung im festen Zustande labil und nicht nur metastabil ist. So würde man beispielsweise die Gegenwart des Natriums in einer Probe durch Überführen in das Sulfat und Abdampfen bei mittlerer Temperatur nicht nachweisen können. Denn eine Natriumsulfatlösung wird erst bei — 8° labil; bei höherer Temperatur giebt sie entweder das Salz mit $7 H_2O$, oder das wasserfreie Salz, die beide auf Lösungen nicht wirken, die für gewöhnliches Glaubersalz übersättigt sind. Natriumchlorat wäre dagegen eine geeignete Form, da dessen wässerige Lösung beim Eindampfen durch das labile Stadium geht.

77. Wegen der Wirkung der isomorphen Stoffe verhalten sich gewisse Lösungen wie Gruppenreagentien; so ist besonders eine Alaunlösung ein Hilfsmittel zur Erkennung der Sesquioxyde wie der Metalle der Kaliumgruppe. Es lässt sich absehen, dass man solche Gruppenreaktionen mit Einzelreaktionen derart zusammenstellen kann, dass schliesslich eine Kennzeichnung jedes besonderen Elements gelingt.

78. Ein ausserordentlich empfindliches Hilfsmittel zur Erkennung des Isomorphismus ist in den Auslösungserscheinungen gleichfalls gegeben. Und zwar ist man hier ganz sicher gegen Täuschungen durch Winkelähnlichkeiten geschützt. Die Frage, ob die Definition des Isomorphismus auf diesem Wege mit dem insbesondere von Retgers hervorgehobenen Kriterium, der Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, übereinstimmende Ergebnisse zeigen wird oder nicht, glaube ich bejahend beantworten zu dürfen, da zufolge der oben (S. 323) gegebenen Auffassung die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, die Voraussetzung dafür ist, dass ein Krystall auf die übersättigte Lösung eines isomorphen Salzes auslösend wirkt.

79. Auch habe ich mich überzeugt, dass nicht nur, wie schon seit langer Zeit festgestellt worden war, übersättigte Salzlösungen durch isomorphe Krystalle zum Erstarren gebracht werden, sondern auch überkaltete Schmelzen. Meta-Chlornitrobenzol lässt sich bis auf Zimmertemperatur leicht überkalten, ohne zu erstarren; es erstarrt augenblicklich bei Berührung mit einem Glasfaden, der noch so leise an einem Krystall von festem *m*-Bromnitrobenzol gestrichen worden ist. Dagegen ist das isomere *p*-Chlornitrobenzol auch in grösseren Stücken ohne jede Wirkung, und ebenso *p*-Bromnitrobenzol.

Leipzig, Physiko-chemisches Laboratorium,
Februar 1897.

Ueber die Messung grosser elektrolytischer Widerstände mit Gleichstrom.

Von

R. Malmström.

(Mit 1 Figur im Text.)

Herr Mejer Wildermann[1]) hat neuerdings eine Methode zur Bestimmung grosser elektrolytischer Widerstände beschrieben, die auf Messung von Stromintensitäten hinausläuft; er schliesst in einem Stromkreis die Batterie, den zu messenden Widerstand und ein Galvanometer. Gegen die grosse elektromotorische Kraft der angewandten Batterie wird die Polarisation vernachlässigt und der zu messende Widerstand wird durch Anwendung von dünnen Kapillaren so gross gemacht, dass die übrigen Widerstände des Stromkreises dagegen verschwinden. Dann sind die Leitfähigkeiten einfach den Galvanometerausschlägen proportional.

In praxi wird es jedoch Schwierigkeiten bereiten, eine konstante elektromotorische Kraft zu schaffen, gegen die Kräfte von etwa 1 Volt (Grössenordnung der Polarisation) verschwinden. Herr Wildermann gesteht selber, dass seine Batterie (100 Clarkelemente) zu klein war. Bereits Herr F. Kohlrausch[2]) wies darauf hin, dass der von Herrn Wildermann gebrauchten Anordnung „eine von den moderneren, bequemeren und genaueren Anordnungen“ vorzuziehen sei. Aber auch die Ausführung obiger Methode durch Herrn Wildermann scheint ernsten Bedenken zu unterliegen.

Was nämlich die Messungen von Herrn Wildermann betrifft, so finden sich in seiner Arbeit keine Angaben darüber, ob er die Ausschläge seines Galvanometers auf die Tangente reduziert hat. Da die Reduktionen, wenn man annimmt, dass der gleichfalls nicht angegebene Skalenabstand 1·5 m betragen habe, bis 1 % erreichen, so darf man wohl annehmen, dass dieselben von Herrn Wildermann in seiner sonst so ausführlichen Arbeit erwähnt wären, wenn er denselben Rechnung getragen hätte.

---

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 247 (1894). [2]) Diese Zeitschr. **15**, 126 (1894).

Die Werte der Aichung des Apparates werden nun teilweise durch 7fache Multiplikation solcher um 1 % verkehrter Zahlen erhalten, sie sind daher um ca. 7 % unrichtig. Selbst wenn die genannten Korrektionen angebracht wären, würde der Fehler durch eine so häufige Multiplikation, wie sie notwendig war, doch noch weit über die zulässige Grenze hinausgehen. Eine genaue Angabe des schliesslichen Fehlers ist nicht möglich, weil Herr Wildermann die Zwischenrechnungen fortgelassen hat und nur die Resultate angiebt. Eine Nachprüfung der Messungen des Herrn Wildermann ist ebenfalls unmöglich, weil er über die Empfindlichkeit seines Galvanometers und die Grösse der von ihm gemessenen Widerstände keine Angaben macht.

Herr Wildermann scheint auch selbst mit seinen Messungen nicht zufrieden zu sein. Er betont wiederholt, dass man unter besseren „Umständen" auch zu besseren Resultaten gelangen könnte. In der That genügen seine Messungen ja auch selbst geringen Ansprüchen an Genauigkeit nicht.

Da infolge der erwähnten Umstände die Ausschlagsmethode nicht verbesserungsfähig erscheint, hat mich Herr Professor Nernst gütigst veranlasst, einige Versuche über die Brauchbarkeit der gewöhnlichen Brückenmethode mit Anwendung von Gleichstrom zur Ermittlung grosser elektrolytischer Widerstände anzustellen, was auch von Herrn Kohlrausch[1]) in seiner Kritik der Arbeit von Herrn Wildermann bereits vorgeschlagen wurde.

c a b

Es wurde zu diesem Zwecke die Gleichstrommethode mit der Kohlrauschschen Methode und der Nernstschen Modifikation[2]) derselben verglichen, indem in einem Widerstandsgefäss von nebenstehender Form (siehe Figur) der Widerstand zwischen den durch Schmelzglasstäbchen im konstanten Abstande erhaltenen Elektroden a und b mit dem Apparat von Kohlrausch, der etwa 1000-mal grössere zwischen a und c mit Gleichstrom und mit dem Nernstschen Apparat gemessen wurde. Bezeichnen wir den ersteren mit w_1, die beiden letzteren mit w_2 und w_3, so muss für verschiedene

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 126 (1894).
[2]) Diese Zeitschr. **14**, 642 (1894).

Lösungen das Verhältnis $\frac{w_2}{w_1}$ konstant und $w_2 = w_3$ sein, falls die Methode brauchbare Resultate liefert.

Um den störenden Einfluss der Polarisation möglichst herabzudrücken, wurde der Brückenstrom, welchen drei Kupronelemente lieferten, durch einen Taster nur so lange geschlossen, als erforderlich war, um den Sinn des Galvanometerausschlages zu beobachten. Ausserdem wurde nach jedem Stromschluss ein vor das Widerstandsgefäss geschalteter Kommutator umgelegt[1]).

Für die Messung wurde eine Edelmannsche Stöpselbrücke und ein Szymansky-Galvanometer in der von Keiser & Schmidt ausgeführten Form benutzt. Die Empfindlichkeit des letzteren betrug 0·2 mm kommutierten Ausschlag für 10^{-9} Amp.

Da das Galvanometer infolge der Ungleichheit der Elektroden schon vor Stromschluss eine erhebliche, übrigens keineswegs störende Ablenkung zeigt, so ist die Nullpunktsbedingung dann erfüllt, wenn die Schliessung des Stromkreises den vorhandenen Ausschlag nicht verändert.

In dieser Weise wurden Chlorkaliumlösungen untersucht und zwar in Konzentrationen von $^1/_{50}$- bis $^1/_{800}$-normal. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1.

Normalgehalt	w_1	w_2	w_3	$\frac{w_2}{w_1}$
$^1/_{50}$	44·396	49940	50010	1124·9
$^1/_{100}$	87·00	98100	98020	1127·6
$^1/_{200}$	173·30	197000	196700	1136·7
$^1/_{400}$	342·57	384000	384450	1121·0
$^1/_{800}$	602·00	674000	666960	1119·6

Die Abweichung der mit Gleichstrom gemessenen Widerstände (w_2) von denen mit dem Nernstschen Apparat bestimmten (w_3) halten sich also innerhalb der Beobachtungsfehler, sie betragen in maximo etwa 1 %. Das Verhältnis $\frac{w_2}{w_1}$ ist ebenfalls ziemlich konstant. Die grösste Abweichung vom Mittelwert ist etwa 1·0 %.

Da ein grosser Teil der Beobachtungsfehler sicher durch Temperaturschwankungen bedingt war, so wurde bei den folgenden Versuchen das Widerstandsgefäss in ein Wasserbad gesetzt. Die Temperatur variierte jetzt zwischen je zwei Messungen nur um einige Hundertstelgrade.

[1]) Siehe Kohlrausch, Wied. Ann. 53, 209 (1894).

Trotz der durch das Wasserbad hervorgerufenen grösseren elektrostatischen Kapazität war doch das Telephonminimum ausgezeichnet scharf. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2.

Normalgehalt	w_1	w_2	$\frac{w_2}{w_1}$
$^1/_5$	5·360	7232	1349·3
$^1/_{10}$	10·33	13950	1350·4
$^1/_{20}$	19·99	27010	1351·2
$^1/_{40}$	38·70	52360	1353·0
$^1/_{80}$	76·92	103930	1351·1
$^1/_{160}$	151·22	204200	1350·3
$^1/_{320}$	298·72	402000	1345·7

Die grösste Abweichung des Quotienten $\frac{w_2}{w_1}$ von seinem Mittelwert ist jetzt nur 0·34 %.

Die Verwendung besser leitender Lösungen als $^1/_5$-normales Chlorkalium verbot sich durch den Umstand, dass der Widerstand zwischen Elektrode *a* und *b* zu klein wurde, um genau gemessen werden zu können. Um die Gleichstrommethode auch für kleinere Widerstände zu prüfen, wurde das Messgefäss mit Chlorkaliumlösungen von solchen Konzentrationen beschickt, dass das Telephonminimum recht scharf war, und dann der Widerstand zwischen Elektrode *a* und *b* sowohl mit Wechselstrom (w_1) als mit Gleichstrom (w_1') gemessen.

Tabelle 3.

w_1	w_1'	$\frac{w_1'}{w_1}$
538·0	550	1·022
308·3	321	1·041
103·2	109	1·056

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, ist also bei Widerständen von etwa 500 Ohm der Quotient $\frac{w_1'}{w_1}$, der hier den Wert 1 haben soll, schon erheblich inkonstant und wächst sein Wert pro 100 Ohm Widerstandsabnahme infolge von Polarisation um ca. 1 %. Man kann hiernach bei Anwendung platinierter Elektroden von 11 qcm Grösse Widerstände bis zu 600 Ohm herab mit einer Genauigkeit von 1 % messen. Zugleich lässt sich aus der Tabelle durch Extrapolation entnehmen, dass bei Widerständen von etwa 1000 Ohm ab die Polarisation keinen störenden Einfluss mehr ausübt.

Es blieb noch zu entscheiden, ob platinierte oder nicht platinierte

Elektroden vorzuziehen sind. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe Vergleichsmessungen mit den etwa 11 cm^2 grossen platinierten Elektroden *a* und *c* und zwei 2 cm^2 grossen nicht platinierten Elektroden angestellt. Wegen der grösseren Polarisationskapazität der platinierten Elektroden waren günstigere Resultate bei Anwendung derselben zu erwarten. In der That wird dies durch die in Tabelle 4 enthaltenen Zahlen bestätigt, und zwar wächst die Abweichung der Messungen mit nicht platinierten von denen mit platinierten Elektroden mit abnehmendem Widerstand sehr schnell an.

Tabelle 4.

Platiniert	Nicht platiniert	Verhältnis
436400	438400	1·005
139700	140400	1·005
76470	77040	1·007
54440	54920	1·009
32300	32640	1·011
16170	16390	1·014
9815	10000	1·019
6884	7080	1·028
3754	3870	1·031

Aus der Untersuchung lassen sich also folgende Schlüsse ziehen

Bei Anwendung von platinierten Elektroden von ca. 11 cm^2 Oberfläche lassen sich Widerstände über 1000 Ohm ohne Schwierigkeit und auf einige Zehntelprozent richtig messen, falls man den jedesmals kommutierten Strom nur kurze Zeit schliesst.

Widerstände von einigen Hunderttausend Ohm ab lassen sich schon wie Drahtwiderstände behandeln, auch ohne dass die Elektroden platiniert sind.

Da also die gewöhnliche Brückenmethode innerhalb weiter Grenzen richtige Resultate liefert und ausserdem in Bequemlichkeit der Handhabung der Kohlrauschschen Methode im allgemeinen wenig nachsteht, so ist sie unbedingt der „Methode“ von Wildermann vorzuziehen. Hingegen ist zu erwarten, dass bei Benutzung eines konstanten (z. B. Weston-)Elements und eines Galvanometers von konstanter Empfindlichkeit (d'Arsonval-Galvanometer) die gewöhnliche Ohmsche Methode sich für viele, insbesondere technische Zwecke sehr empfehlen wird.

Die vorliegende Arbeit wurde, wie erwähnt, auf Veranlassung von Herrn Professor Nernst ausgeführt. Für die Ratschläge, die er mir bei der Ausführung derselben erteilte, möchte ich ihm auch hier verbindlichst danken.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Ueber die innere Reibung von Salzlösungen und ihren Gemischen.

Von

Aristides Kanitz.

Arrhenius[1]) hatte im Jahre 1887 eine die Abhängigkeit der Flüssigkeitsreibung von der Konzentration gebende Formel aufgestellt. Darauf haben Reyher[2]) und J. Wagner[3]) in seiner zweiten Arbeit über Flüssigkeitsreibung an der Hand eines umfangreichen experimentellen Materials die allgemeinere Gültigkeit der Arrheniusschen Exponentialformel bewiesen. Wagner stellte noch besonders die Abhängigkeit der Reibung vom Molekulargewichte im Sinne des periodischen Systems fest. Ein drittes Ergebnis seiner Arbeit war, dass die Reibung in verdünnter Lösung sich additiv aus denen der Ionen zusammenzusetzen scheint.

Seitdem ist in diesem Gebiete in Bezug auf Stöchiometrie nicht viel gearbeitet worden. Die nachher erschienene Lauensteinsche[4]) Arbeit hatte trotz der darin enthaltenen zahlreichen Messungen organischer Natronsalze kaum etwas Neues liefern können. Namentlich ist fast niemals ein Versuch zur Beantwortung gewisser wichtiger Fragen, z. B. zur Erklärung der „negativen Reibung" gemacht worden. Dagegen haben Brückner[5]) und Mützel[6]) die von Wagner schon gestellte Aufgabe in Angriff genommen, nachzuforschen, wie sich Lösungsgemische reiben.

Brückner ging von der Benderschen Theorie der korrespondierenden Lösungen aus und fand solche auch in Bezug auf Reibung. Er arbeitete mit einer horizontalen Kapillare, in der er den nötigen Druck durch Luftverdünnung auf der einen Seite herstellte. C. Mützel benutzte eine von O. E. Meyer aus dem Coulombschen Verfahren entwickelte Methode. Durch Beobachtung der Oscillationen eines bifilar

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 285 (1887).
[2]) Diese Zeitschr. **2**, 744 (1888).
[3]) Diese Zeitschr. **5**, 30 (1890).
[4]) Diese Zeitschr. **9**, 417 (1892).
[5]) Wied. Ann. **42**, 287 (1891). [6]) Wied. Ann. **43**, 43 (1891).

aufgehängten, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Metallcylinders erhält man die logarithmischen Dekremente der abnehmenden Amplituden, woraus sich die Reibung berechnen lässt. Die so erhaltenen Resultate stimmten mit denen Brückners überein. Ein zweites Ergebnis Mützels, dass die Reihenfolge der Erdalkalien hinsichtlich der Reibung die umgekehrte ist der ihrer Atomgewichte, dürfte wohl schon ein Jahr früher von J. Wagner (siehe oben) für die meisten Elemente nachgewiesen worden sein.

Was ich jedoch an den Arbeiten von Brückner und Mützel für das wichtigste halte, ist, dass beide klar aussprechen, die innere Reibung von Gemischen sei immer kleiner gewesen, als das arithmetische Mittel aus den Reibungen der beiden Komponenten. Es lag nun sehr nahe, statt des arithmetischen Mittels, statt der einfachen Additivität eine andere Berechnungsweise heranzuziehen, nämlich das geometrische Mittel, d. h. die logarithmische Additivität, zumal sich dieselbe aus der Arrheniusschen Formel ohne weitere Rechnung ergiebt. Diese Rechnungsweise hat also von vornherein grosse Wahrscheinlichkeit, da die Exponentialformel sich für einfache Lösungen als gültig erwiesen hat.

Arrhenius hatte gefunden, dass die innere Reibung als Funktion der Konzentration durch eine Formel bestimmt wird, die er schrieb:

$$H_{(x,y)} = A^x B^y.$$

Darin bezeichnen H die Reibung des Gemisches x und y die Volumteile der anteilnehmenden Komponenten, und endlich A und B direkt die relativen inneren Reibungen derselben, denn die Funktion geht in A oder B über, wenn man $x = 1$ und $y = 0$ oder $x = 0$ und $y = 1$ setzt. Man kann daher die Formel auch schreiben:

$$\eta_{\left(\frac{x+y}{2}\right)} = \eta_u^x \eta_v^y,$$

oder allgemein für n Komponenten

$$\eta_{\left(\frac{\Sigma x}{n}\right)} = \eta_{n_1}^{x_1} \eta_{n_2}^{x_2} \ldots \eta_{n_n}^{x_n}.$$

Es bezeichnet $\eta_{\left(\frac{x+y}{2}\right)}$ beziehentlich $\eta_{\left(\frac{\Sigma x}{n}\right)}$ die relative innere Reibung des Gemisches η_u und η_v, beziehentlich $\eta_{n_1}, \eta_{n_2} \ldots \eta_{n_n}$ die inneren Reibungen der Komponenten; x und y, beziehentlich $x_1\ x_2\ x_3 \ldots$ bedeuten die Bruchteile der Grammäquivalente, die bei den betreffenden Einzellösungen in einem Liter vorhanden sind. Setzen wir $x = y = \frac{x+y}{2} = l$, so bekommt die Berechnungsformel folgende Gestalt:

$$\eta_l = \eta_u^l \eta_v^l,$$

l kann der Reihe nach 1, $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ sein. Unter der Annahme, dass die Formel streng gilt, hat man:

$$l = 1 \quad \eta_1 = \qquad\qquad\qquad\qquad = \eta_u \eta_v$$

$$l = {}^1/_2 \quad \eta_{1/2} = \qquad\qquad = \eta_{u1/2}\,\eta_{v1/2} = \sqrt{\eta_u \eta_v}$$

$$l = {}^1/_4 \quad \eta_{1/4} = \qquad = \eta_{u1/4}\,\eta_{v1/4} = \sqrt{\eta_{u1/2}\,\eta_{v1/2}} = (\eta_u \eta_v)^{1/4}$$

$$l = {}^1/_8 \quad \eta_{1/8} = \eta_{u1/8}\,\eta_{v1/8} = \sqrt{\eta_{u1/4}\,\eta_{v1/4}} = (\eta_{u1/2}\,\eta_{v1/2})^{1/4} = (\eta_u \eta_v)^{1/8}$$

Aus den Reibungen der $^1/_8$-Lösungen berechnet — $^1/_4$ — $^1/_2$ — $^1/_1$

wobei

$$\eta_1 = \eta_1 \quad \text{und} \quad \eta_u = \eta_u \quad \text{und} \quad \eta_v = \eta_v$$

$$\eta_{1/2} = \eta_1^{1/2} \qquad \eta_{u1/2} = \eta_u^{1/2} \qquad \eta_{v1/2} = \eta_v^{1/2}$$

$$\eta_{1/4} = \eta_1^{1/4} \qquad \eta_{u1/4} = \eta_u^{1/4} \qquad \eta_{v1/4} = \eta_v^{1/4}$$

$$\eta_{1/8} = \eta_1^{1/8} \qquad \eta_{u1/8} = \eta_u^{1/8} \qquad \eta_{v1/8} = \eta_v^{1/8} \quad \text{ist.}$$

Man ersieht daraus, dass sich die Reibungswerte von Gemischen unter der Annahme der Gültigkeit der Arrheniusschen Formel in jeder Verdünnung aus denen der Komponenten in ursprünglicher Lösung berechnen lassen (siehe letzte Kolumne, beziehentlich die vorhergehenden Reihen, je nachdem die Lösungen $^1/_1$-normal, $^1/_2$-normal u. s. w. hergestellt waren); dass sie ferner sich immer als geometrisches Mittel aus den Reibungen der vorhergehenden Verdünnungen darstellen.

Ich habe diese Beziehung zwischen Reibung und Konzentration von Lösungsgemischen auf ihre Genauigkeit geprüft. Zur Berechnung der theoretischen Reibungswerte benutzte ich die folgenden Formeln, die auch in der Zusammenstellung vorhanden sind:

$$\eta_1 = \eta_u \eta_v$$

$$\eta_{1/2} = \eta_{u1/2}\,\eta_{v1/2}$$

$$\eta_{1/4} = \eta_{u1/4}\,\eta_{v1/4}$$

$$\eta_{1/8} = \eta_{u1/8}\,\eta_{v1/8}$$

allgemein: $\eta_l = \eta_{u,l}\,\eta_{v,l}$.

Für $\eta_{u,l}$ und $\eta_{v,l}$ setzte ich die experimentell gefundenen Werte ein, die ich aus den Arbeiten Wagners und Reyhers entnahm, mich hier und da durch Stichproben von ihrer Richtigkeit überzeugend. Ausser den schon vorhandenen Reibungskonstanten von Einzellösungen schienen mir einige Ergänzungen notwendig.

Mein Apparat war die verbesserte Form des von Ostwald für Arrhenius konstruierten, in welcher Form ihn Lauenstein zuerst gebraucht hat; seine Beschreibung findet sich in Ostwalds Handbuch[1]).

[1]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. S. 195 (1893).

Die Versuchstemperatur war bei allen Messungen 25°, und dürften die Schwankungen die Grenzen $\pm 0.05°$ nicht überschreiten. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde mittels eines Sprengel-Ostwaldschen Pyknometers von etwa 8 ccm Inhalt vorgenommen. Die Genauigkeit der Resultate dürfte dieselbe sein wie bei Wagner, also drei Stellen der dritten Dezimale können fehlerhaft sein.

Die zu den Messungen nötigen Lösungen wurden alkalimetrisch normal folgendermassen hergestellt. Chlorammonium, Kaliumbichromat und Ammoniumsulfat sind in guten Präparaten von E. Merck bezogen, Ammoniumsulfat aus wässeriger Lösung mittels Alkohol gefällt worden. Von diesen reinen Salzen wurden äquivalente Mengen abgewogen und zum bestimmten Volumen gelöst. Der Ammoniakgehalt in der Ammoniumnitratlösung wurde durch Abdestillieren mit Natronlauge, Auffangen des gebildeten Ammoniakgases in überschüssiger Salzsäure und Zurücktitrieren mit Natriumkarbonat bestimmt, und danach die Verdünnungen eingerichtet. Die Lösungen von Ammoniak, Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat, Kalilauge und Natronlauge wurden mit einer Normallösung von Salzsäure eingestellt, Dichloressigsäure und Essigsäure mit normaler Kalilauge titriert. Alle anderen Lösungen wurden so wie bei Wagner und Reyher beschrieben hergestellt.

Einige Schwierigkeiten boten die Reibungsbestimmungen bei Kalilauge und Natronlauge, da deren Lösungen stark Kohlensäure absorbierten. Es wurde neben dem Apparate eine Natronkalkröhre aufgestellt und mit zwei Gummischläuchen versehen, von denen einer ein Mundstück zum Aussaugen und Ausblasen trug, der andere auf die Füllpipette oder das Kapillarrohr geschoben wurde. Auf diese Weise vermeidet man den Zutritt von Kohlensäure und erzielt, wie man aus den einmal hier angeführten Ausflusszeiten ersieht, ein gutes, gleichmässiges Resultat ($t = 108.0$, 108.0, 108.2, 108.2, 108.0 Sek.).

Untersuchung von Einzellösungen.

Ich gehe zu den Messungen über. Im ganzen waren es elf einfache Lösungen, die ich in Ergänzung des schon vorhandenen Materials untersucht habe. Sie sind in der folgenden Tabelle vereinigt. Darin bedeuten Liter das Volumen in Litern, in welchem ein Grammäquivalent der Substanz gelöst ist, s das spezifische Gewicht, η die gefundenen, $\eta^{1/1}$ und $\eta^{1/2}$ die aus den normalen, resp. halbnormalen Reibungskonstanten durch die Exponentialformel berechneten Werte.

Liter	s	η	η aus $\eta^1/_1$	η aus $\eta^1/_2$
		Ammoniak, NH_3.		
$^1/_2$	0·9850	1·0490	1·0498	1·0423
1	0·9932	1·0245		1·0210
2	0·9962	1·0105	1·0123	
4	0·9980	1·0058	1·0060	1·0052
8	0·9989	1·0030	1·0030	1·0026
		Ammoniumchlorid, $(NH_4)Cl$.		
$^1/_2$	1.0314	0·9814	0·9769	0·9905
1	1·0164	0·9884		0·9952
2	1·0085	0·9976	0·9941	
4	1·0045	0·9990	0·9970	0·9988
8	1·0023	0·9999	0·9985	0·9997
		Ammoniumnitrat, $(NH_4)NO_3$.		
$^1/_2$	1·0620	0·9547	0·9451	0·9457
1	1·0314	0·9722		0·9725
2	1·0161	0·9862	0·9859	
4	1·0082	0·9908	0·9929	0·9931
8	1·0043	0·9958	0·9964	0·9965
		Ammoniumsulfat, $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$.		
$^1/_2$	1·0717	1·2162	1·2351	1·2395
1	1·0377	1·1114		1·1134
2	1·0193	1·0552	1·0542	
4	1·0100	1·0302	1·0268	1·0272
8	1·0051	1·0148	1·0133	1·0135
		Kalilauge, KOH.		
$^1/_2$	1·0948	1·2740	1·2754	1·2799
1	1·0485	1·1294		1·1313
2	1·0245	1·0637	1·0627	
4	1·0130	1·0313	1·0309	1·0313
8	1·0067	1·0130	1·0155	1·0155
		Kaliumkarbonat, $\frac{K_2CO_3}{2}$.		
1	1·0607	1·1667		1·1628
2	1·0315	1·0784	1·0802	
4	1·0155	1·0391	1·0392	1·0384
8	1·0079	1·0192	1·0195	1·0190
		Kaliumbichromat, $\frac{K_2Cr_2O_7}{2}$.		
2	1·0495	1·0061		
4	1·0262	1·0034		1·0030
8	1·0130	0·9999		1·0014

Liter	s	η	η aus $\eta^{1}/_{1}$	η aus $\eta^{1}/_{2}$
		Natronlauge, $NaOH$.		
1	1·0432	1·2355		1·2205
2	1·0210	1·1087	1·105	
4	1·0113	1·0560	1·0543	1·0510
8	1·0058	1·0302	1·0267	1·0253
		Natriumkarbonat, $\frac{Na_2CO_3}{2}$.		
1	1·0534	1·2847		1·3010
2	1·0282	1·1367	1·1334	
4	1·0144	1·0610	1·0646	1·0680
8	1·0075	1·0310	1·0328	1·0335
		Eisenchlorid, $\frac{FeCl_3}{3}$.		
1	1·0465	1·2816		1·2845
2	1·0240	1·1334	1·1320	
4	1·0123	1·0602	1·0640	1·0646
8	1·0064	1·0302	1·0315	1·0320
		Dichloressigsäure, $CHCl_2.COOH$.		
1	1·0537	1·2649		1·2810
2	1·0263	1·1318	1·1239	
4	1·0139	1·0640	1·0595	1·0639
8	1·0067	1·0287	1·0299	1·0314

Wie man aus der Tabelle ersieht, haben CO_3-Ionen eine grössere Reibung als OH-Ionen. Ferner bewährte sich das periodische System insofern, als Kaliumsalze stets eine kleinere Reibung haben als Natriumsalze. Ein interessantes Ergebnis ist, dass Kaliumbichromat in halbnormaler Lösung beinahe dieselbe Reibung hat wie Wasser, während Kaliumchromat in derselben Konzentration die Reibung 1·0528 besitzt. Die Cr_2O_7-Ionen haben also bedeutend kleinere Reibung als CrO_4-Ionen. Es ist damit der Fall gegeben, dass ein komplexeres negatives Ion eine kleinere Reibung hat als ein einfacheres.

Vergleicht man weiter die Reibung der Ammoniumsalze mit der der Kaliumsalze, so findet man, dass Kaliumchlorid, Kaliumnitrat, Kaliumsulfat eine nur um etwa 1 % kleinere Reibung haben als Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat. Hiernach reiht sich das NH_4 in das periodische System ein. Nach Wagner nimmt in den Vertikalreihen die innere Reibung mit steigendem Atomgewicht ab.

Eine recht interessante Aufgabe war, die Reibung von gelöstem Ammoniak zu messen und mit der von Kalilauge zu vergleichen. Wenn

nämlich viel Hydroxylionen in der Ammoniaklösung sind, so hätte sich fast dieselbe Reibung ergeben müssen, wie bei KOH. Nun ist das aber, wie man aus der Tabelle ersieht, keineswegs der Fall. Es ist somit auch durch die Reibung nachweisbar, was schon die Leitfähigkeitsversuche ergaben, dass Ammoniak eine schwach dissociierte Basis ist. Unentschieden bleibt aber auch hier, ob das daher rührt, dass geringe Dissociation stattfindet, oder ob in der Lösung neben viel NH_3 nur wenig NH_4OH vorhanden ist. Dieses kann dann stark dissociiert sein, das Ammoniumhydroxyd mithin eine starke Base sein. Sie erscheint aber schwach, weil ihre Konzentration auf das ganze NH_3 berechnet wird, einerlei ob es als solches oder als NH_4OH vorhanden ist.

Berechnet man die allgemeinen Konstanten A^I und A^{II} nach der Formel $\log A = \frac{\Sigma \log \eta}{\Sigma x}$, wo η die Reibung der einzelnen Konzentrationen, x die Konzentration bedeutet, und zwar A^I unter Berücksichtigung der Normallösungen, A^{II} mit Weglassung derselben, so erhält man folgende Tabelle:

	A^I	A^{II}
NH_3	1·0233*	1·0227*
$(NH_4)Cl$	0·9931	0·9960
$(NH_4)NO_3$	0·9709	0·9693
$(NH)SO_4$	1·1164	1·1120*
KOH	1·1282*	1·1287*
K_2CO_3	1·1652*	1·1642*
$K_2Cr_2O_7$		1·0054*
$NaOH$	1·2348*	1·2339*
Na_2CO_3	1·2861*	1·2879*
$CHCl_2.COOH$	1.2707	1·2773

Alle Fälle, in denen aus den vorhergehenden Konstanten berechnete Reibungswerte mit den experimentell gefundenen übereinstimmen, sind mit einem Sternchen versehen. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung recht befriedigend. Nur bei Ammoniumnitrat und Ammoniumchlorid sind Abweichungen, doch erreicht auch hier der Fehler nicht 1 %. Ferner ist die Konstante A^I beim Ammoniumsulfat zu gross. Wenn man die Wagnerschen Werte für Kaliumsalze betrachtet, die hier citiert seien:

	A^I	A^{II}
KNO_3	0·9664	0·9562
K_2SO_4	1·0982	1·0903

so bemerkt man, dass das Verhalten der Ammoniumsalze auch hierin das gleiche ist wie das der Kaliumsalze. Es scheint daher wahrscheinlich, dass „isomorphe“ Ionen bei der Reibung überhaupt sich gleich verhalten.

Dass die aus den Konstanten A^{I} und A^{II} berechneten Reibungswerte der Dichloressigsäure bei den weiteren Verdünnungen nicht mit den experimentellen übereinstimmen, war zu erwarten. Die Arrheniussche Formel giebt nur dann die Beobachtungen gut wieder, wenn bei der Verdünnung das Verhältnis zwischen den Konzentrationen der Ionen und der nicht dissociierten Molekel annähernd gleich bleibt. Dichloressigsäure ist eine mittelstarke Säure; bei Verdünnungen ändert sich stark ihre Dissociation, also auch das Verhältnis zwischen den Konzentrationen der Ionen und der nicht dissociierten Molekel, die gefundene Reibung kann mit der berechneten nicht übereinstimmen. Thatsächlich kommen Abweichungen bis zu 1·5 % vor.

Die Differenzen $\eta_{KOH} - \eta_{KCl}$ und $\eta_{(NH_4)OH} - \eta_{(NH_4)Cl}$ sollten, wenn die Lösung des Ammoniaks der der Kalilauge entsprechend konstituiert wäre, gleich sein. Das ist aber nicht der Fall, denn:

	η			η
KOH	1·1294		NH_4OH	1·0245
KCl	0·9872		NH_4Cl	0·9882
Differenz	0·1422		Differenz	0·0363

Es ergiebt sich auch hier dasselbe, was wir schon auf Seite 9 beim Vergleichen von Ammoniumhydroxyd- und Kalilaugen-Lösung gefunden haben.

Die organischen Amine haben in gleichkonzentrierten Lösungen, wie es sich aus den Leitfähigkeitsversuchen von Bredig ergiebt, mehr dissociierte Molekeln als Ammoniak, wobei die sekundären Amine viel stärker dissociiert sind als die primären; bei den tertiären geht die Dissociation zurück, um bei den quaternären Ammoniumbasen die von Kalilauge zu erreichen. Bilde ich die Differenz η-Amin—η-Chlorhydrat, so ist zu erwarten, dass in den Fällen, wo die Amine etwa ebensoviel dissociierte Molekeln haben als Ammoniak, die Differenz dieselbe sein wird wie bei Ammoniumhydroxyd—Ammoniumchlorid. Im Falle, dass eine quaternäre Ammoniumbase betrachtet wird, müsste die Differenz auch gleich von Kalilauge—Kaliumchlorid sein. Um dies zu prüfen, habe ich die Reibung der substituierten Methylamine und ihrer Chlorhydrate gemessen. Die erhaltenen Resultate sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt, wo Liter, s, $\eta^{1/1}$, $\eta^{1/2}$ dieselbe Bedeutung haben wie auf Seite 340.

Bildet man die Differenzen Amin-Chlorhydrat, so erhält man folgende Zahlen:

	Monomethyl-	Dimethyl-	Trimethyl-	Tetramethyl-	Kalium-	Ammonium-	
amin	1·1554	1·3044	1·6838	1·3160	1·1294	1·0245	hydroxyd
chlorhydrat	1·0607	1·1058	1·4929	1·1654	0·9872	0·9882	chlorid
	0·0947	0·1986	0·1909	0·1506	0·1422	0·0363	

Liter	s	η	η aus $\eta^1/_1$	η aus $\eta^1/_2$
		Methylamin, $NH_2(CH_3)$.		
1	0·9886	1·1554		1·1700
2	0·9947	1·0821	1·0748	
4	0·9967	1·0340	1·0380	1·0403
8	0·9972	1·0170	1·0188	1·0199
		Dimethylamin, $NH(CH_3)_2$.		
1	0·9856	1·3044		1·3085
2	0·9931	1·1440	1·1417	
4	0·9957	1·0632	1·0687	1·0695
8	0·9968	1·0300	1·0330	1·0342
		Trimethylamin, $N(CH_3)_3$.		
1	0·9687	1·6838		1·6850
2	0·9848	1·2992	1·2975	
4	0·9962	1·1430	1·1390	1·1393
8	0·9980	1·0677	1·0673	1·0677
		Tetramethylammoniumhydroxyd, $N(CH_3)_4OH$.		
1	1·0080	1·3160		1·3140
2	1·0041	1·1463	1·1472	
4	1·0021	1·0720	1·0710	1·0700
8	1·0009	1·0352	1·0350	1·0351
		Methylaminchlorhydrat, $NH_3(CH_3)Cl$.		
1	1·0125	1·0607		1·0580
2	1·0064	1·0285	1·0300	
4	1·0034	1·0142	1·0149	1·0141
8	1·0018	1·0068	1·0073	1·0069
		Dimethylaminchlorhydrat, $NH_2(CH_3)_2Cl$.		
1	1·0098	1·1058		1·1089
2	1·0045	1·0530	1·0516	
4	1·0023	1·0257	1·0254	1·0262
8	1·0012	1·0132	1·0125	1·0143
		Trimethylaminchlorhydrat, $NH(CH_3)_3Cl$.		
1	1·0014	1·4929		1·4683
2	1·0007	1·2117	1·2218	
4	1·0003	1·1012	1·1054	1·1007
8	1·0001	1·0500	1·0514	1·0493
		Tetramethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_4Cl$.		
1	1·0016	1·1634		1·1614
2	1·0008	1·0777	1·0785	
4	1·0004	1·0381	1·0385	1·0380
8	1·0003	1·0187	1·0190	1·0186

Wie man sieht, ist die Differenz zwischen der quaternären Base und deren Chlorhydrat 1506 so gross wie bei Kaliumhydroxyd—Kaliumchlorid, nämlich 1422, die zwischen Methylamin und deren Chlorhydrat 947 ist, wenn auch nicht dieselbe wie bei Ammoniak, nämlich 367, doch bedeutend kleiner als die zwischen Kalilauge—Kaliumchlorid.

Betrachtet man die Reibungswerte bei den Chlorhydraten, wo wegen annähernd gleicher Dissociation die Verhältnisse vergleichbar sind, so sieht man, dass eine Zunahme von CH_3 in der Molekel nur bis Triäthylamin eine Zunahme in der Reibung hervorruft, die Reibung von Tetramethylammoniumchlorid aber ist viel kleiner als die von Trimethylaminchlorhydrat. Den Grund kann ich nicht angeben. Noch merkwürdiger ist, dass bei den Äthylaminchlorhydraten die Reibung durch Substituierung von C_2H_5 im Molekel regelmässig bis Tetraäthylammoniumchlorid wächst, wie das aus den folgenden Tabellen sichtbar ist.

Liter	s	η	η aus $\eta^1/_1$	η aus $\eta^1/_2$
		Äthylaminchlorhydrat, $NH_3(C_2H_5)Cl$.		
1	1·0100	1·1667		1·1650
2	1·0048	1·0793	1·0800	
4	1·0025	1·0386	1·0390	1·0387
8	1·0013	1·0190	1·0193	1·0188
		Diäthylaminchlorhydrat, $NH_2(C_2H_5)_2Cl$.		
1	1·0030	1·3297		1·3314
2	1·0015	1·1540	1·1530	
4	1·0070	1·0746	1·0738	1·0743
8	1·0037	1·0367	1·0364	1·0366
		Triäthylaminchlorhydrat, $NH(C_2H_5)_3Cl$.		
1	1·0004	1·4862		1·4740
2	1·0002	1·2140	1·2191	
4	1·0001	1·1030	1·1040	1·1020
8	1·0001	1·0495	1·0508	1·0498
		Tetraäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_4Cl$.		
1	1·0020	1·5540		1·5370
2	1·0010	1·2390	1·2447	
4	1·0005	1·1110	1·1163	1·1121
8	1·0003	1·0520	1·0563	1·0527

Untersuchung von Gemischen.

Bei den Gemischen wurden, wie schon in der Einleitung gesagt, gleiche Volumina alkalimetrisch äquivalenter Lösungen gemischt und daraus die

Verdünnungen hergestellt. Bei $HgCl_2$ war von vornherein nur die Möglichkeit vorhanden, viertelnormal einfache Lösungen herzustellen. Auf Grund der Thatsache aber, dass sich Quecksilberchlorid in Salzsäure löst, war es möglich, eine je halbnormale Mischung von Quecksilberchlorid und Salzsäure herzustellen. Zu 100 ccm dieser Mischung wurde das Äquivalent für 50 ccm normales Quecksilberchlorid genau abgewogen, in einem 100 ccm-Kolben mit 50 ccm normaler Salzsäure gelöst und dann bis zur Marke aufgefüllt. Wäre man so verfahren, dass man direkt das Aquivalent in 50 ccm Salzsäure gelöst hätte, so wäre die Lösung um so viel Prozent zu dünn gewesen, als die Volumenzunahme beim Einwerfen des festen Quecksilberchlorids in die Salzsäure ausgemacht hätte.

In der folgenden Tabelle bedeutet Liter das Volumen, in welchem das Grammäquivalent einer **jeden** Komponente gelöst ist. Also ist z. B. das Gemisch von zweifachnormalem Bleinitrat mit zweifachnormalem Kaliumnitrat als normal anzusehen, weil ja jede der Komponenten jetzt in einem Liter gelöst ist. s bedeutet das spezifische Gewicht, η die gefundene und η ber. die aus den Reibungen der Komponenten berechneten Reibungswerte.

Liter	s	η	η ber.
Ammoniak und Ammoniumchlorid, $NH_3 + NH_4Cl$.			
1	1·0090	1·0190	1·0126
2	1·0046	1·0093	1·0080
4	1·0025	1·0061	1·0048
8	1·0012	1·0040	1·0030
Ammoniak und Ammoniumnitrat, $NH_3 + (NH_4)NO_3$.			
1	1·0246	0·9900	0·9960
2	1·0123	0·9930	0·9965
4	1·0062	0·9960	0·9968
8	1·0032	0·9990	0·9988
Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat, $(NH_4)Cl + (NH_4)NO_3$.			
1	1·0470	*0·9715*	0·9609
2	1·0240	0·9842	0·9838
4	1·0125	0·9900	0·9891
8	1·0063	0·9963	0·9957
Ammoniumchlorid und Kaliumchlorid, $(NH_4)Cl + KCl$.			
2	1·0309	0·9880	0·9850
4	1·0160	0·9978	0·9893
8	1·0082	0·9975	0·9927

Liter	s	η	η ber.
Ammoniumchlorid und Eisenchlorid, $(NH_4)Cl + \frac{FeCl_3}{3}$.			
2	1·0325	*1·1440*	1·1308
4	1·0168	1·0640	1·0592
8	1·0087	1·0338	1·0302
Ammoniumchlorid und Baryumchlorid, $(NH_4)Cl + \frac{BaCl_2 + 2H_2O}{2}$.			
2	1·0523	1·0537	1·0547
4	1·0270	1·0251	1·0253
8	1·0137	1·0128	1·0127
Ammoniumnitrat und Kaliumnitrat, $(NH_4)NO_3 + KNO_3$.			
1	1·0904	*0·9840*	0·9482
2	1·0462	0·9640	0·9686
4	1·0235	0·9809	0·9779
8	1·0119	0·9884	0·9879
Ammoniumnitrat und Natriumnitrat, $(NH_4)NO_3 + NaNO_3$.			
2	1·0440	1·0100	1·0123
4	1·0223	1·0046	1·0030
8	1·0114	1·0024	1·0027
Ammoniumnitrat und Baryumnitrat, $(NH_4)NO_3 + \frac{Ba(NO_3)_2}{2}$.			
4	1·0342	1·0180	1·0120
8	1·0173	1·0060	1·0041
Ammoniumnitrat und Bleinitrat, $(NH_4)NO_3 + \frac{Pb(NO_3)_2}{2}$.			
1	1·1692	*1·1068*	1·0704
2	1·0861	*1·0480*	1·0274
4	1·0436	*1·0145*	1·0081
8	1·0238	1·0040	1·0031
Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat, $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2} + \frac{K_2SO_4}{2}$.			
2	1·0527	1·1060	1·1060
4	1·0270	1·0560	1·0514
8	1·0135	1·0245	1·0228
Ammoniumsulfat und Aluminiumsulfat, $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2} + \frac{Al_2(SO_4)_3 + 16H_2O}{6}$.			
2	—	—	—
4	1·0234	1·1150	1·1153
8	1·0118	1·0527	1·10524
Ammoniumsulfat und Kupfersulfat, $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2} + \frac{CuSO_4 + 5H_2O}{2}$.			
2	1·0585	1·2200	1·2242
4	1·0297	1·1100	1·1130
8	1·0152	1·0540	1·0538

Liter	s	η	η ber.
Ammoniumsulfat und Mangansulfat, $\frac{(NH_4)SO_4}{2} + \frac{MnSO_4 + 4H_2O}{2}$.			
2	1·0546	1·2270	1·2333
4	1·0272	1·1082	1·1088
8	1·0136	1·0520	1·0517
Kaliumchlorid und Kaliumnitrat, $KCl + KNO_3$.			
1	1·1061	*1·0055*	0·9628
2	1·0532	*0·9851*	0·9698
4	1·0270	*0·9916*	0·9775
8	1·0132	0·9889	0·9850
Kaliumchlorid und Natriumchlorid, $KCl + NaCl$.			
2	1·0443	1·0390	1·0339
4	1·0220	1·0180	1·0139
8	1·0115	1·0070	1·0053
Kaliumchlorid und Baryumchlorid, $KCl + \frac{BaCl_2 + 2H_2O}{2}$.			
2	1·0674	1·0429	1·0438
4	1·0340	1·0159	1·0168
8	1·0171	1·0049	1·0057
Kaliumnitrat und Natriumnitrat, $KNO_3 + NaNO_3$.			
2	1·0579	*1·0353*	1·0076
4	1·0291	1·0059	0·9990
8	1·0147	1·0047	0·9989
Kaliumnitrat und Baryumnitrat, $KNO_3 + \frac{Ba(NO_3)_2}{2}$.			
4	1·0413	*1·0181*	1·0082
8	1·0205	1·0100	1·0050
Kaliumnitrat und Strontiumnitrat, $KNO_3 + \frac{Sr(NO_3)_2 + 4H_2O}{2}$.			
2	1·0739	*1·0470*	1·0304
4	1·0402	*1·0302*	1·0107
8	1·0185	1·0115	1·0034
Kaliumnitrat und Bleinitrat, $KNO_3 + \frac{Pb(NO_3)_2}{2}$.			
1	1·1987	*1·1391*	1·0738
2	1·1004	*1·0760*	1·0233
4	1·0490	*1·0210*	1·0042
8	1·0270	1·0034	0·9986
Kaliumsulfat und Natriumsulfat, $\frac{K_2SO_4}{2} + \frac{Na_2SO_4}{2}$.			
2	1·0644	1·1660	1·1595
4	1·0326	1·0773	1·0737
8	1·0162	1·0334	1·0314

Liter	s	η	η ber.
Kaliumsulfat und Kaliumbichromat, $\frac{K_2SO_4}{2} + \frac{K_2Cr_2O_7}{2}$.			
4	1·0427	1·0242	1·0240
8	1·0214	1·0081	1·0078
Kaliumbichromat und Schwefelsäure, $\frac{K_2Cr_2O_7}{2} + \frac{H_2SO_4}{2}$.			
4	1·0336	1·0329	1·0250
8	1·0165	1·0129	1·0082
Kaliumsulfat und Kupfersulfat, $\frac{K_2SO_4}{2} + \frac{CuSO_4 + 5H_2O}{2}$.			
2	1·0730	1·2240	1·2168
4	1·0370	1·1060	1·1022
8	1·0180	1·0485	1·0464
Kaliumsulfat und Mangansulfat, $\frac{K_2SO_4}{2} + \frac{MnSO_4 + 4H_2O}{2}$.			
2	1·0703	*1·2370*	1·2255
4	1·0349	1·1030	1·0982
8	1·0171	1·0452	1·0444
Kaliumkarbonat und Natriumkarbonat, $\frac{K_2CO_3}{2} + \frac{Na_2CO_3}{2}$.			
2	1·0590	1·2230	1·2300
4	1·0290	1·1035	1·1027
8	1·0150	1·0527	1·0508
Kalilauge und Natronlauge, $KOH + NaOH$.			
2	1·0460	1·1789	1·1750
4	1·0229	1·0883	1·0891
8	1·0120	1·0473	1·0437
Natriumchlorid und Natriumnitrat, $NaCl + NaNO_3$.			
2	1·0480	1·0730	1·0743
4	1·0241	1·0373	1·0365
8	1·0123	1·0205	1·0197
Natriumchlorid und Baryumchlorid, $NaCl + \frac{BaCl_2 + 2H_2O}{2}$.			
2	1·0640	1·1104	1·1070
4	1·0324	1·0530	1·0510
8	1·0165	1·0272	1·0262
Natriumnitrat und Baryumnitrat, $NaNO_3 + \frac{Ba(NO_3)_2}{2}$.			
4	1·0396	*1·0443*	1·0339
8	1·0200	1·0208	1·0159

Natriumnitrat und Strontiumnitrat, $NaNO_3 + \frac{Sr(NO_3)_2 + 4H_2O}{2}$.

Liter	s	η	η ber.
2	1·0720	*1·0470*	1·0764
4	1·0362	*1·0302*	1·0365
8	1·0180	1·0211	1·0211

Natriumnitrat und Bleinitrat, $NaNO_3 + \frac{Pb(NO_3)_2}{2}$.

Liter	s	η	η ber.
2	1·0979	*1·0797*	1·0688
4	1·0493	1·0502	1·0502
8	1·0246	1·0200	1·0145

Natriumsulfat und Aluminiumsulfat, $\frac{Na_2SO_4}{2} + \frac{Al_2(SO_4)_3 + 16H_2O}{6}$.

Liter	s	η	η ber.
2	—	—	—
4	1·0294	1·1403	1·1390
8	1·0147	1·0629	1·0627

Natriumsulfat und Mangansulfat, $\frac{Na_2SO_4}{2} + \frac{MnSO_4 + 4H_2O}{2}$.

Liter	s	η	η ber.
2	1·0674	1·2840	1·2927
4	1·0332	1·1302	1·1322
8	1·0166	1·0621	1·0608

Natriumsulfat und Kupfersulfat, $\frac{Na_2SO_4}{2} + \frac{CuSO_4 + 4H_2O}{2}$.

Liter	s	η	η ber.
1	1·1351	1·6640	1·6690
2	1·0696	1·2850	1·2830
4	1·0355	1·1310	1·1367
8	1·0184	1·0640	1·0628

Natriumacetat und Essigsäure, $CH_3 \cdot COONa + CH_3COOH$.

Liter	s	η	η ber.
1	1·0495	1·5390	1·5490
2	1·0250	1·2470	1·2510
4	1·0130	1·1200	1·1220
8	1·0070	1·0621	1·0617

Baryumchlorid und Baryumnitrat, $\frac{BaCl_2 + 2H_2O}{2} + \frac{Ba(NO_3)_2}{2}$.

Liter	s	η	η ber.
4	1·0481	*1·0609*	1·0483
8	1·0244	1·0244	1·0213

Baryumnitrat und Salpetersäure, $\frac{BaNO_3}{2} + HNO_2$.

Liter	s	η	η ber.
4	1·0343	*1·0407*	1·0267
8	1·0176	*1·0213*	1·0111

Liter	s	η	η ber.
	Eisenchlorid und Salzsäure, $\frac{FeCl_3}{3} + HCl$.		
2	1·0342	*1·1320*	1·1718
4	1·0171	*1·0564*	1·0779
8	1·0086	*1·0280*	1·0400
	Mangansulfat und Kupfersulfat, $\frac{MnSO_4 + 4H_2O}{2} + \frac{CuSO_4 + 5H_2O}{2}$.		
2	1·0760	1·3640	1·3563
4	1·0381	1·1645	1·1637
8	1·0190	1·0780	1·0762
	Kadmiumchlorid und Salzsäure, $\frac{CdCl_2 + 2H_2O}{2} + HCl$.		
2	1·0483	1·0965	1·0990
4	1·0237	1·0483	1·0481
8	1·0121	1·0320	1·0298
	Quecksilberchlorid und Salzsäure, $\frac{HgCl_2}{2} + HCl$.		
2	1·0641	*1·0440*	1·0578
4	1·0320	1·0250	1·0283
8	1·0163	1·0142	1·0139
	Salzsäure und Essigsäure, $HCl + CH_3.COOH$.		
2	1·0130	1·0871	1·0965
4	1·0062	1·0420	1·0475
8	1·0033	1·0213	1·0267
	Salzsäure und Dichloressigsäure, $HCl + CHCl_2.COOH$.		
2	1·0341	1·1633	1·1700
4	1·0182	1·0803	1·0816
8	1·0093	1·0408	1·0385
	Salpetersäure und Essigsäure, $HNO_3 + CH_3.COOH$.		
2	1·0203	1·0633	1·0718
4	1·0106	1·0337	1·0357
8	1·0055	1·0177	1·0198
	Essigsäure und Dichloressigsäure, $CH_3.COOH + CHCl_2.COOH$.		
2	1·0315	1·1947	1·1992
4	1·0160	1·0967	1·0963
8	1·0083	1·0483	1·0463

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass alle nach der Formel, die in der Einleitung entwickelt wurde, berechneten Reibungswerte, dort wo die Lösungen nach der Vermischung annähernd gleich dissociiert waren

mit den experimentell gefundenen gewöhnlich auf 3—4 $^0/_{00}$ übereingestimmt haben. Der mögliche experimentelle Fehler, mit dem die berechneten Werte behaftet sind, ist 6 $^0/_{00}$, da ja die Fehlergrenze der zu der Berechnung genommenen, experimentell ermittelten Werte der Komponenten 3 $^0/_{00}$ ist. Bei einer grossen Anzahl von Lösungsgemischen kommen Abweichungen vor. Alle Abweichungen, die mehr als 1 $^0/_0$ betragen, sind cursiv gedruckt.

Bei näherer Betrachtung der Differenzen ergiebt sich, dass sie sämtlich in solchen Fällen vorkommen, in denen beim Mischen die Anzahl der Molekeln sich stark geändert haben muss. Der Grund dazu kann sehr verschieden sein, wie aus der Besprechung im einzelnen hervorgehen wird; er ist entweder in dem Vorhandensein von Doppelmolekeln in der Lösung oder in der Änderung des Dissociationsgrades oder in Hydrolyse oder in einem Zusammenwirken aller drei zu suchen.

Ehe ich aber auf diese Besprechung eingehe, möchte ich einige Ergebnisse früherer Forscher wiederholen, daran anknüpfen und zeigen, dass Abweichungen dann und nur dann vorkamen, wo sie vorauszusehen waren.

Arrhenius versuchte die „negative Reibung“, d. h. die Reibung, die kleiner ist als die des Wassers, durch grössere Dissociation zu erklären, also durch eine starke Vermehrung der Anzahl der Molekeln. Wagner sprach aus, dass sich durch stärkere Dissociation die Reibung vergrössern oder verkleinern kann. Reyher fand einen fundamentalen Unterschied zwischen starken und schwachen Säuren, nämlich: Wenn eine starke Säure in ihr Natriumsalz übergeht, so wächst die Reibung um einen nicht allzuhohen, bei den verschiedenen starken Säuren beinahe gleichen Betrag; die schwachen Säuren zeigen, nach dem Übergang in ihr Natriumsalz, Reibungszunahmen, die unter sich nicht gleich und ganz bedeutend grösser sind als diejenigen bei den starken Säuren. Reyher erklärte dies damit, dass eine starke Säure annähernd gleich dissociiert ist, wie ihr Natriumsalz. Es nimmt dabei die Reibung zu entsprechend der Differenz des Querschnittes der Natriumionen und der Wasserstoffionen. Die organischen Säuren dagegen sind wenig gleichmässig und weniger stark dissociiert als ihre Natriumsalze. Die Reibungszunahmen beim Übergange in ihre Natriumsalze entstehen daher zum Teil auch aus der unregelmässigen Dissociationszunahme, während der andere Teil wieder von der Vergrösserung des Kations herrührt. Führt man dagegen z. B. Salzsäure in ihr Kaliumsalz über, so ist die Anzahl der Molekeln ebenso wie beim Natriumsalz die gleiche geblieben, da Kaliumchlorid und Salzsäure nahezu gleich dissociiert sind; es er-

reicht nun aber hier die Reibung nicht die des Natriumsalzes, sondern geht sogar ins Negative über, was wahrscheinlich davon herrührt, dass das einzelne Kaliumion eine Form, Oberfläche, Beweglichkeit und Energiegehalt besitzt, die ihm eine möglichst kleine Reibung sichern. Näheres darüber lässt sich natürlich nicht feststellen; doch ist es klar, dass die innere Reibung, die Reibung von Molekeln und Molekelnschichten aneinander zwar von der Anzahl der vorhandenen Teilchen abhängt, die ein mehr oder weniger häufiges Zusammentreffen der Molekeln bedingt; aber auch ganz wesentlich von der Beschaffenheit der reibenden Flächen. Bei der Zunahme der Dissociation eines Körpers muss auch seine Reibung wachsen. Nur ist eben diese Zunahme der Anzahl der Molekeln nicht der einzige massgebende Faktor. Alle schon oben genannten Eigenschaften, als Form u. s. w. wirken auch auf die Reibung ein, und so kann es vorkommen, dass trotz Dissociationszunahme, wie bei den Kaliumsalzen, die Reibung negativ wird. Durch die Dissociationszunahme allein lässt sich die Verminderung der Reibung nicht erklären.

Bei den von mir untersuchten Gemischen kommen Abweichungen in beiden Richtungen vor. Negative Abweichungen in allen Mischungen von Essigsäure und Dichloressigsäure bei Quecksilberchlorid und Salzsäure und bei Eisenchlorid und Salzsäure.

Was diese Gemische betrifft, so ist der Grund zu den negativen Abweichungen in dem allgemeinen Satze des chemischen Gleichgewichts zu suchen. Fügt man zu einer schwachen Säure ihr Neutralsalz, also einen Überschuss desselben Anions, oder eine starke Säure, d. h. dieselben Kationen in grosser Menge hinzu, so verringert sich die Dissociation der schwachen Säure sehr erheblich, also auch die Gesamtzahl der Molekeln in der Lösung. Damit muss aber auch die Reibung abnehmen. Essigsäure ist nun an und für sich keine starke Säure, deshalb ist beim Zusatz einer starken Säure der relative Rückgang der Molekeln gross, nicht aber der absolute, weil ja die Dissociation nicht gross ist, und der experimentell gefundene Reibungswert unterscheidet sich vom berechneten auch nur um 6—8 ‰.

Weiter kommt eine negative Abweichung bei der Mischung von Salzsäure und Quecksilberchlorid vor. Sie ist hier ziemlich gross, 1·2 %. Der Dissociationsrückgang infolge des Zusatzes von Salzsäure ist in diesem Falle ganz unbeträchtlich, da, wie bekannt, Quecksilbersalze schwach dissociiert sind. Es bilden sich aber, wie die Arbeit von Le Blanc und Noyes[1]) ausführlich beweist, Doppelmolekeln von der Form H_2HgCl_4. Zu erwarten war eine positive Abweichung, weil gewöhnlich grosse Komplexe stark

[1]) Diese Zeitschr. 6, 385 (1890).

reiben. Wenn auch durch die Veränderung der Teilchen die Reibungsabnahme erklärbar wäre, glaube ich doch, dass hier eine eigenartige Konstitution der Doppelmolekeln von H_2HgCl_4 die Reibungsabnahme verursacht. Ich will nur daran erinnern, dass Quecksilber auch in der Dissociationstheorie eine Ausnahmestellung einnimmt. Der Fall ist übrigens ganz analog mit Kaliumbichromat, das auch kleinere Reibung hat als Kaliumchromat.

Eisenchlorid hat im Vergleich zu anderen Chloriden eine sehr grosse Reibung, was von der hydrolytischen Spaltung seiner Lösung herrührt. Infolge Hydrolyse bildet sich kolloïdes Eisenoxyd, und es liegen genügend Beobachtungen vor, um die Reibung solcher kolloïder Eisenlösungen ganz allgemein als gross zu betrachten. Gebe ich zu einer solchen Lösung eine starke Säure, so dass die Hydrolyse zurückgeht, was sich schon durch den Farbenumschlag von braun in lichtgelb zeigt, so vermindert sich die Anzahl der Molekeln in der Lösung beträchtlich, vor allem verschwinden die kolloïden Teile, die Reibung muss demgemäss auch stark zurückgehen. Dies ist auch thatsächlich der Fall, denn in einer halbnormalen Lösung von Eisenchlorid und Salzsäure ist die Reibung 4 % kleiner, als die aus denen der Komponenten berechnete.

Eine der negativen Abweichungen, nämlich die von Quecksilberchlorid und Salzsäure, liess sich durch die Annahme von komplexen Molekeln H_2HgCl_4 erklären, die durch Gefrierpunktsversuche von Le Blanc und Noyes nachgewiesen wurden. Ähnliche Komplexe sind von den genannten Autoren auch in anderen Lösungsgemischen als vorhanden gezeigt worden.

Nachdem die Abweichung des Quecksilberchlorids durch die Bestimmungen Le Blancs und Noyes' erklärbar war, liess ich mich bei der weiteren Zusammenstellung von Lösungsgemischen zu Reibungsversuchen zum Teil von den Angaben bei diesen Autoren leiten und konnte Abweichungen auch mit meinen Reibungsversuchen feststellen, nur dass die Reibung in allen Fällen ausser den obengenannten positiv war.

Ein von Le Blanc und Noyes untersuchter Fall war die Gefrierpunktserniedrigung bei Kaliumnitrat und Bleinitrat. Die Zahlen, die sie hierfür gefunden haben, sind die folgenden:

	Gehalt der Lösung:	Gefrierpunkt:	
(1.)	$^1/_1$ Mol KNO_3	2·570	I
(2.)	+ $^1/_2$ Mol $Pb(NO_3)_2$	3·105	
(3.)	$^1/_2$ Mol $Pb(NO_3)_2$	1·500	
	Die aus (1.) u. (3.) berechnete Summe	4·070	
	Gefrierpunkt (2.)	3·105	
	Differenz	0·965	

während sich bei $NaNO_3 + Pb(NO_3)_2$ die folgenden Zahlen ergeben haben:

	Gehalt der Lösung	Gefrierpunkt	
(1.)	$^1/_1$ Mol $NaNO_3$	3·040	II
(2.)	+ $^1/_2$ Mol $(PbNO_3)_2$	3·995	
(3.)	$^1/_2$ Mol $(PbNO_3)_2$	1·500	
	Die aus (1.) und (3.) berechnete Summe	4·540	
	Gefrierpunkt (2.)	3·995	
	Differenz	0·545	

Addiert man die Erniedrigungen, die die Komponenten des Lösungsgemisches einzeln ergeben, so erhält man:

	aus der Tabelle I	aus der Tabelle II
als berechnete Werte	2·570 + 1·500 = 4·070	3·040 + 1·500 = 4·540
dagegen sind die gefundenen Werte	3·105	3·995

Der Unterschied beträgt in der Tab. I 0·905 und in der Tab. II 0·545. Daraus schliessen Le Blanc und Noyes, dass bei Kaliumnitrat und Bleinitrat Doppelsalzmolekeln vorhanden sind, nicht aber bei Natriumnitrat und Bleinitrat, sondern sie schreiben die Differenz 0·545° der gegenseitigen Beeinflussung der Dissociation zu. Nach meiner Meinung kann aber diese Dissociationsbeeinflussung der beiden Salze keine so grosse Differenz bedingen, vielmehr muss ich auch hier Bildung von komplexen Molekeln annehmen. Diese Annahme wird von meinen Reibungsversuchen gestützt. Die Dissociationsbeeinflussungen bei Neutralsalzen sind nämlich bei meinen Versuchen nicht merkbar, wie aus dem gesamten Zahlenmaterial hervorgeht. Wenn sich beträchtliche Abweichungen auch bei der Reibung von Natriumnitrat und Bleinitrat herausstellten, so ist dies ein Beweis dafür, dass Doppelmolekeln vorhanden sein müssen. Natriumnitrat und Bleinitrat giebt in halbnormaler Lösung eine Reibung von 1·0797, die berechnete Reibung ist 1·0688. Thatsächlich ist also eine Abweichung von 1·2 % beobachtet.

Bei Kaliumnitrat und Bleinitrat haben Le Blanc und Noyes die gesamte Abweichung von 0·9° auf Rechnung der komplexen Molekeln gesetzt. Hiergegen möchte ich die folgenden Zahlen von Kistiakowsky[1]) anführen:

KNO_3			$(NH_4)NO_3$			$NaNO_3$		
i_G	i_L	$i_G - i_L$	i_G	i_L	$i_G - i_L$	i_G	i_L	$i_G - i_L$
1·42	1·61	— 0·19	1·66	1·69	— 0·03	1·63	1·63	± 0

[1]) Diese Zeitschr. 6, 119 (1891).

worin i_G die gefundenen und i_L die aus den Leitfähigkeiten berechneten Gefrierpunktserniedrigungen bedeuten.

Während bei Ammoniumnitrat und Natriumnitrat in normaler Lösung die aus Leitfähigkeit berechnete Gefrierpunktserniedrigung i_L mit der gefundenen i_G beinahe identisch ist, steht die gefundene Gefrierpunktserniedrigung $1{\cdot}61^0$ von Kaliumnitrat mit $0{\cdot}19^0$ zurück gegen die berechnete. Diese Differenz rührt von den Doppelmolekeln von Kaliumnitrat her.

Auch aus meinen Tabellen lässt sich eine Thatsache anführen, die für die Richtigkeit der Annahme zu.sprechen scheint. Es hat nämlich Kaliumnitrat und Bleinitrat in halbnormaler Lösung eine sehr grosse Abweichung — 5·5 % —; ferner zeigen die Mischungen Ammoniumnitrat und Bleinitrat eine Abweichung von 2 % und Kaliumnitrat und Natriumnitrat eine solche von 2·8 %; dagegen giebt Ammoniumnitrat und Natriumnitrat keine Abweichung. Addiert man die Abweichungen von den Mischungen Kaliumnitrat und Natriumnitrat und Ammoniumnitrat und Bleinitrat, so stimmt die erhaltene Zahl 4·8 % allerdings nur grob mit der Abweichung 5·5 % bei Kaliumnitrat un Natriumnitrat überein. Es ist also wahrscheinlich, dass bis auf einen Bruchteil die Abweichungen in allen Kaliumnitrat-Gemischen von komplexen Kaliumnitratmolekeln herrühren, und dass die Bildung solcher Doppelmolekeln auch einen Teil der Abweichung, die Le Blanc und Noyes fanden, neben Molekelkomplexen von Kaliumnitrat und Bleinitrat hervorgerufen hat.

Analog diesen beiden weit auseinandergesetzten Fällen sind zunächst Natriumnitrat und Strontiumnitrat und Ammoniumnitrat und Bleinitrat anzuführen.

Bei Kaliumnitrat und Strontiumnitrat sind, wie die beigefügten Gefrierpunktsbestimmungen von Le Blanc und Noyes lehren, komplexe Molekeln vorhanden.

	Gehalt der Lösung		Gefrierpunkt
(1.)	$^1/_1$ Mol KNO_3		2·570
(2.)		+ $^1/_2$ Mol $Sr(NO_3)_2$	3·815
(3.)	$^1/_2$ Mol $SrNO_3$		2·055
Die aus (1.) und (3.) berechnete Summe			4·625
Gefrierpunkt (2.)			3·815
Differenz			0·810

Ferner aus der folgenden Tabelle:

	Gehalt der Lösung	Gefrierpunkt
(1.)	$^1/_1$ Mol $NaNO_3$	3·040
(2.)	+ $^1/_2$ Mol $Sr(NO_3)_2$	4·720
(3.)	$^1/_2$ Mol $Sr(NO_3)_2$	2·055
Die aus (1.) und (3.) berechnete Summe		5·095
Gefrierpunkt (2.)		4·720
Differenz		0·375

geht hervor, dass wie bei Natriumnitrat und Bleinitrat, und Kaliumnitrat und Bleinitrat so auch hier bei Natriumnitrat und Strontiumnitrat sich komplexe Molekeln bilden. Es wird uns diese Annahme durch die immerhin noch erhebliche Grösse der Differenz 0·375° nahe gelegt und durch die gefundenen Reibungswerte bestätigt.

Bei Ammoniumnitrat und Bleinitrat, und bei Ammoniumnitrat und Strontiumnitrat als analog konstituierten Gemischen wie Kaliumnitrat und Bleinitrat, und Kaliumnitrat und Strontiumnitrat, waren Abweichungen zu vermuten. Diese gehen auch deutlich aus den Tabellen hervor.

Baryumnitrat ist nicht sehr stark dissociiert; wenn man also zu seiner Lösung noch gleiche Anionen oder Kationen hinzubringt, wird die Dissociation zurückgedrängt, es bilden sich weniger Molekeln, und die Reibung sollte abnehmen. Die Zunahme der Reibung findet genügende Erklärung durch die Annahme, dass die Reibung der Baryumnitratmolekeln bedeutend grösser ist als die der *Ba*- und NO_3-Ionen. Dies ist der Fall bei allen Gemischen, wo Baryumnitrat einen Bestandteil bildet und ein anderes Salz mit *Ba* als Kation oder NO_3 als Anion vorhanden ist.

Dass die Beobachtung der inneren Flüssigkeitsreibung eine wenigstens qualitative Methode ist zur Erkennung von Molekularänderungen in einer Lösung, scheint mir auch dadurch treffend erwiesen, dass die Alaune, die wie Graham, Rüdorff, Kistiakowsky u. a. an der Hand von Diffusionsversuchen und Gefrierpunktserniedrigungen gezeigt haben, in ihrer Lösung total zerfallen sind, auch bei der Reibung sich ganz normal verhalten in Gegensatz zu dem komplexen Salze, wie aus den Tabellen auf Seite 347 und 350 ersichtlich ist.

Während der ganzen Zeit, die ich in Herrn Prof. Ostwalds Laboratorium zu arbeiten die Ehre gehabt habe, hat mir Herr Dr. Julius Wagner eine überaus liebenswürdige Unterstützung zuteil werden lassen. Dafür und ganz besonders für die Förderung und das rege Interesse bei dieser Arbeit sage ich ihm meinen herzlichsten Dank.

Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Schwingungen.

I. Teil.

Von

A. de Hemptinne.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Es ist bereits eine ganze Reihe von Jahren verflossen, seit Berthelot seine Versuche über die Wirkung des elektrischen Funkens und stiller Entladungen auf Gase veröffentlichte. Nur wenige Forscher haben sich späterhin mit diesem Problem beschäftigt, so dass unsere Kenntnisse dieses Gebietes sich nahezu auf das beschränken, was seinerzeit von dem berühmten französischen Chemiker entdeckt wurde. In den letzten Jahren hat die Elektrizitätslehre dank der Arbeiten von Hertz einen grossen Fortschritt gemacht: der Zusammenhang zwischen Licht und Elektrizität ist enger geworden, wir sind im stande, elektrische Schwingungen von verschiedener Wellenlänge zu erzeugen, wir wissen, dass diese Schwingungen ähnlichen Gesetzen wie die Lichtschwingungen folgen. Sehr viele chemische Verbindungen sind empfindlich gegen die Einwirkung von Licht, aber die verschiedenen Schwingungen wirken nicht alle in gleicher Weise. Unwillkürlich muss man sich fragen, ob die verschiedenen Wellen der elektrischen Kraft nicht ebenfalls verschieden auf einen und denselben Körper wirken. Ehe wir dieses Problem näher untersuchen, scheint es ratsam, den Einfluss der verschiedenen Versuchsbedingungen: Druck, elektrische Energie, Überschuss der einen oder der anderen Komponente etc. näher zu studieren. Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit diesen Fragen.

Apparate.

Ich benutzte bei allen Versuchen, bei denen eine grösstmöglichste Regelmässigkeit erwünscht war, speziell beim Studium des Einflusses verschiedener Wellenlängen eine Anordnung, welche ähnlich der war, welche Lecher[1]) bei seinen Untersuchungen über die Resonanz ge-

---

[1]) Wied. Ann. **41**, 850.

brauchte. Diese Anordnung hat den Vorzug, vollständig symmetrisch zu sein. Der Apparat (Fig. 1) besteht aus den beiden Kondensatoren $c c_{,}$ und $c' c_{,}'$, bei denen c und c' die Primärplatten sind. Die Elektrizität wird von dem Generator durch die Drähte f, f' zugeleitet; bei E befindet sich eine Funkenstrecke, die beliebig vergrössert oder verkleinert werden kann. Ebenso kann die Entfernung der Platten c und $c_{,}'$ verändert werden. Die Substanzen sind auf diese Weise elektrischen Schwingungen ausgesetzt, deren Natur und Intensität nach Belieben geändert werden kann. Wie man aus den schönen Untersuchungen von E. Wiedemann und H. Ebert[1]) weiss, wird eine genügend evakuierte Röhre zwischen den Platten T und T' leuchtend. Durch die oscillatorische Entladung des Kondensators $c c' c_{,} c_{,}'$ entstehen elektrische Schwingungen, welche sich längs den Drähten L und L' fortpflanzen und im Raume zwischen T und T' periodische elektrische Störungen erzeugen.

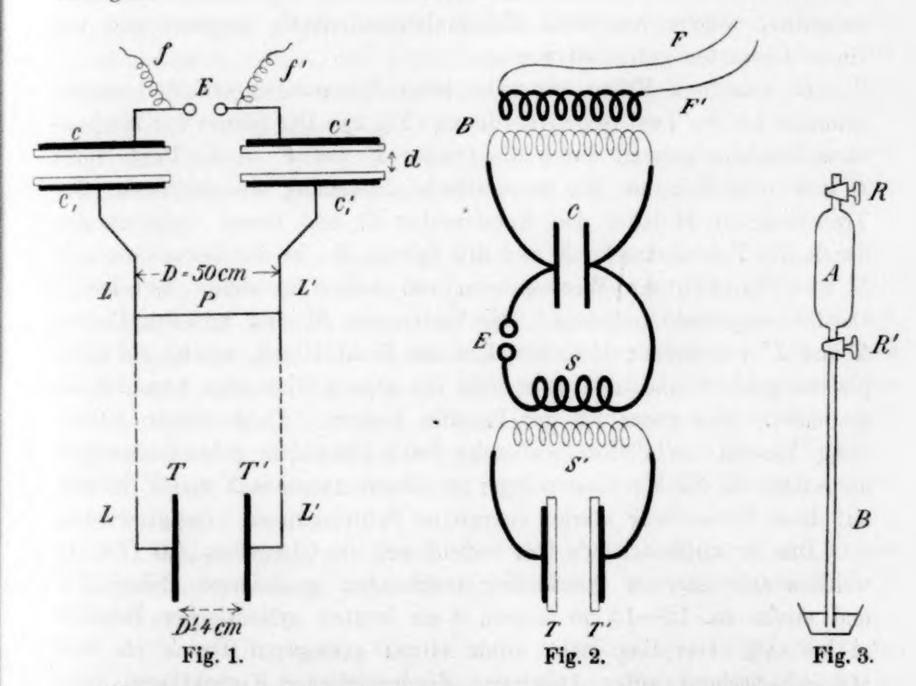


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Wenn man die Drähte L und L' an irgend einem Punkte durch die metallische Brücke P verbindet, so bleibt im allgemeinen die Vakuumröhre zwischen den Platten T und T' dunkel. Verschiebt man die

[1]) Wied. Ann. **48**, **49**, **50**.

Brücke, so leuchtet bei gewissen Stellen die Röhre wieder auf. Im Raume zwischen den Platten T und T' finden dann regelmässige Schwingungen von bestimmter Periode statt. Wenn die Drähte L und L' genügend lang sind, so wird es mehrere solche Lagen von P geben, die verschiedenen Wellenlängen entsprechen. Die ausführliche Theorie dieser Erscheinungen findet sich in der Arbeit von E. Wiedemann und H. Ebert.

Als Elektrizitätsquelle diente eine grosse vierplattige Whimhurstmaschine, welche sehr regelmässig durch einen Gasmotor getrieben wurde. Um mich von der Konstanz der Leistung zu überzeugen, verband ich von Zeit zu Zeit die Maschine mit einer Batterie von Leydener Flaschen und beobachtete die Zeit, welche zur Erzielung eines bestimmten Potentials notwendig war.

Bei einigen Versuchen, welche eine stärkere und vor allem konstantere Elektrizitätszufuhr erforderten, benutzte ich eine Wechselstrommaschine, welche von einer Akkumulatorenbatterie gespeist und von einem Gasmotor getrieben wurde.

In einzelnen Fällen, wo sehr hohe Spannungen erfordert waren, benutzte ich die Teslasche Anordnung (Fig. 2). Der Strom der Wechselstrommaschine gelangt durch die Drähte F und F' in die Doppelspule B und wird hier auf die hundertfache Spannung transformiert. Der Transformator B ladet den Kondensator C, und dieser entladet sich durch die Funkenstrecke E und die Spirale S. In der Sekundärspirale S' wird dadurch ein Wechselstrom von hoher Spannung und kurzer Oscillationsperiode induziert. Die Enden von S' sind mit den Platten T und T' verbunden; diese bestehen aus Zinkblättern, welche auf Glasplatten geklebt sind, und zwar sind die beiden Glasseiten einander zugewendet. Das ganze ist mit Paraffin bedeckt. Dank dieser Anordnung können die Platten auf sehr hohe Potentiale gebracht werden, ohne dass ein Funken überspringt; im Raume zwischen T und T' können auf diese Weise sehr starke energische Schwingungen erzeugt werden.

Das zu untersuchende Gas befand sich im Glasgefäss AB (Fig. 3), welches aus einer in Quecksilber tauchenden graduierten Röhre $R'B$ und einem ca. 12—13 cm langen, 4 cm breiten cylindrischen Behälter A bestand. Das Gas steht unter einem geringeren Druck als dem atmosphärischen; unter Anbringen diesbezüglicher Korrektionen kann man durch Messen der Volumänderung quantitativ den Reaktionsverlauf verfolgen. Die Röhre A befand sich bei den Versuchen zwischen den Platten T und T' der oben beschriebenen Apparate.

1. Versuche mit Ammoniak.

Einfluss des Druckes und zeitlicher Verlauf der Zersetzung. Nach Berthelot und anderen zersetzt sich Ammoniak, welches längere Zeit der Einwirkung starker Entladungen unterworfen wird. Diese Zersetzung geht bis zu einer gewissen Grenze, ca. 97 %. Umgekehrt bildet ein Gemenge von 1 Volum Stickstoff und 3 Volum Wasserstoff unter den gleichen Umständen Ammoniak. Diese Vereinigung zu Ammoniak geht bis zu derselben Grenze 3 %.

Die Versuche waren unter Atmosphärendruck und in starken elektrischen Wechselfeldern vorgenommen. Ich glaubte, dass eine spezielle Untersuchung des Einflusses des Druckes nicht ohne Interesse sein würde.

In dem dabei benutzten Lecherschen Apparat hatten die einzelnen Teile folgende Dimensionen. Die Kondensatoren C waren je 40×40 cm gross. Sie bestanden aus Zinkblättern, welche mit Paraffin auf quadratische Glastafeln geklebt waren. Die Zinkblätter waren auf die einander abgewendeten Seiten der Glastafeln geklebt, so dass zwischen den beiden Zinkblättern ein Zwischenraum von mindestens der doppelten Glasdicke vorhanden war.

Die Kugeln, zwischen denen der Funken übersprang, hatten 1 cm Durchmesser; sie waren von Kupfer und mit einer Kappe von Platin versehen.

L bedeutet die Länge der Drähte; ihr Durchmesser war in allen Versuchen 1 mm und ihre Entfernung voneinander $D = 50$ cm. Die Endplatten T und T' waren $5 \times 15\,\text{cm}^2$ gross. E bedeutet die Länge der Funkenstrecke, d die Entfernung der Glasplatten c, p den Druck des Gases. Die Entfernung der Endplatten T und T' voneinander betrug stets 4 cm. Die Röhre AB, welche das Ammoniakgas unter dem gewünschten Druck enthielt, befand sich zwischen den Platten T und T'. Stets wurde der Barometerstand, manchmal auch die Temperatur berücksichtigt.

Das Ammoniak war durch Einwirkung von Kalihydrat auf Ammoniumsulfat gewonnen. Das Ammoniumsulfat war nach der Methode von Stas gereinigt.

Die nachfolgenden Zahlen sind das Ergebnis einiger Versuche. Die Zahlen der ersten Reihe geben die Zeit in Minuten, die der zweiten die zersetzte Gasmenge in Prozenten der ursprünglich vorhandenen an. Die Zahlen der dritten Reihe sind ein angenähertes Mass für die Zersetzungsgeschwindigkeit, denn sie geben die in der Zeit zwischen zwei Beobachtungen pro Minute zersetzte Gasmenge an. Die Zahlen sind in

Prozenten der zu Anfang des betreffenden Zeitraums noch unzersetzt vorhandenen Gasmenge ausgedrückt. Wenn wir also die ursprüngliche Gasmenge gleich 100 setzen und mit M' und M'' (Reihe II) die zur Zeit t', resp. t'' (Reihe I) zersetzten Gasmengen bezeichnen, so giebt die Formel $\frac{(M''-M')\,100}{(100-M')\,(t''-t')}$, nach welcher die Zahlen der Reihe III berechnet sind, eine angenäherte Vorstellung von der jeweiligen Zersetzungsgeschwindigkeit.

Die erste Versuchsreihe sollte den Einfluss des Druckes auf die Zersetzungsgeschwindigkeit feststellen.

Versuche mit der Whimhurstmaschine.

$p = 5$ mm. $C = 40 \times 40$ cm². $d = 2$ cm. $D = 50$ cm. $L = 300$ cm.
$T = 5 \times 15$ cm². $E = 7$ mm.

I.	10	20	2·0
	20	40	2·5
	30	55	2·5
	40	70	3·3
	60	80	1·6

Alles, wie in I, nur $p = 15$ mm.

II.	10	12	1·2
	20	25	1·5
	30	39	1·9
	40	48	1·5
	50	54	1·2
	90	70	0·9

$d = 0$: also die Kondensationsplatten c berühren sich mit den Glasseiten; $p = 50$ mm; sonst alles, wie in I.

III.	10	2·8	0·28
	20	6·0	0·33
	30	8·3	0·24
	60	14	0·20
	120	22	0·155
	180	25	0·064

Wenn ich bei 50 mm Gasdruck wie in I oder II verfuhr, zersetzte sich das Gas nicht, die Röhre blieb dunkel. Ich musste die Platten C einander nähern, um die Zersetzung zu erzwingen.

Wenn ich das viel stärkere Wechselfeld, welches von der oben erwähnten Wechselstrommaschine geliefert wird, benutzte, erhielt ich bedeutend grössere Zersetzungsgeschwindigkeiten.

$p = 10$ mm.	$c = 40 \times 40$ cm².	$d = 0$.	$E = 1$ cm.	Das übrige wie oben.
IV.	2·5	40	16	
	5	68	19	
	$p = 50$ mm, das übrige wie in IV.			
V.	2·5	10·4	4·2	
	5	20·4	4·4	
	$p = 10$ mm. $E = 5$ mm, sonst wie in IV.			
VI.	5	30	6	
	10	60	8·6	

Wenn bei einem Gasdruck von 50 mm die Funkenstrecke 5 mm betrug, so leuchtete das Gas nicht und es fand keine merkliche Zersetzung statt. Der Druck musste auf 30 mm vermindert werden, damit Leuchten und regelmässige Zersetzung eintrat.

	$p = 30$ mm. $E = 5$ mm, sonst wie in IV.		
VII.	5	6·6	1·3
	10	14	1·5

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Vergleicht man die Zahlen der dritten Reihe, welche den in der Zeiteinheit zersetzten prozentischen Bruchteil der jeweilig vorhandenen Gasmenge angeben, so sieht man, dass das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit erst nach einiger Zeit erreicht wird. So ist im Versuch I die Geschwindigkeit während der ersten 10 Minuten nur 2·0, sie steigt auf 2·5 und erreicht 3·3. Ebenso wächst die Geschwindigkeit in II von 1·2 über 1·5 bis 1·9. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse in den übrigen Versuchen. Diese Erscheinung lässt sich leicht aus der Trägheit der Materie erklären: man muss annehmen, dass eine gewisse Zeit erforderlich ist, um die Gasmolekeln in so starke Schwingungen zu versetzen, als zum Zerfall erforderlich ist.

Bekanntlich hat die Zersetzung von Ammoniakgas ein Ende, wenn 96—97 % der ursprünglichen Menge zerlegt sind. Ich habe den Gang der Zersetzung nicht bis zu dieser äussersten Grenze verfolgt, weil es schwer ist, die Zeit zu bestimmen, wo die Zersetzung zu Ende ist. Da aber jedenfalls der Zerfall des Ammoniums nicht vollständig ist, und ein Bestreben zur Wiedervereinigung vorhanden ist, so lässt sich ohne weiteres einsehen, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit in dem Masse langsamer werden muss, je mehr man sich der Grenze nähert. In der That kann man das in der dritten Reihe bei den Versuchen I, II und III sehen.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist in I, grösser als in II; die absolute Menge des zerlegten Gases in II jedoch grösser als in I, weil in II der Druck 3 mal grösser ist. Ebenso liegen die Sachen in IV und V, wo mit der Wechselstrommaschine gearbeitet wurde: die Geschwindigkeit ist in IV grösser als in V, die in der Zeiteinheit zerlegte absolute Gasmenge in V grösser als in IV.

Vermindert man die elektrische Energie durch Verkürzen der Funkenstrecke bis auf 5 mm, so ändern sich die Verhältnisse. In VI ist nicht nur die relative Zersetzungsgeschwindigkeit, sondern auch die absolute Menge des zersetzten Gases grösser als in VII. Die Verschiedenheit in den Erscheinungen lässt sich leicht erklären: von der insgesamt aufgewendeten elektrischen Energie wird ein Teil zur Erzeugung des Schwingungszustandes der Gasmolekeln verbraucht, während der andere durch die eigentliche Zersetzung des Gases absorbiert wird. Wirkt eine relativ grosse Energiemenge auf eine verhältnismässig geringe Gasmenge, so ist auch der auf die eigentliche Zersetzung gehende Anteil der Energie relativ gross. Wenn dagegen eine verhältnismässig kleine Energiemenge auf grosse Gasmengen wirkt, so wird der grösste Teil der Energie zur Beschleunigung der Molekularbewegung verbraucht, und die zerlegte Gasmenge ist kleiner.

Wie man aus IV und VI sieht, ist die Länge der Funkenstrecke von grossem Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit. Die Grenze der Zersetzung ändert sich ebenfalls mit der Länge der Funkenstrecke, doch konnte ich diese Änderung nicht hinreichend genau feststellen.

Die Schlussfolgerungen aus den obigen Versuchen wurden durch folgenden Kontrollversuch bestätigt. Der Apparat war ganz der alte, nur wurden die Endplatten T durch zwei grössere $15 \times 100\,cm^2$ grosse ersetzt. Als Elektrizitätserreger dient die Whimhurstmaschine. Zwischen die Platten T wurden gleichzeitig drei gleiche Röhren mit Gas von 5 mm resp. 15 mm und 30 mm Druck gebracht. Die Röhren mit Ammoniak von 5 mm und 15 mm Druck leuchteten von Anfang an, und die Zersetzung erfolgte nach denselben Gesetzen, wie früher, nur viel langsamer, weil die pro Volumeinheit vorhandene Energiemenge wegen der grösseren Oberfläche der Platten in diesem Falle natürlich viel kleiner ist. Die Röhre mit $30\,mm^2$ Druck blieb während einer halben Stunde dunkel, später konnte ich von Zeit zu Zeit ein Aufleuchten bemerken. Nach einer Stunde war bereits eine kleine Menge Gas zerlegt, und die Röhre leuchtete fast ununterbrochen. Bald darauf leuchtete die Röhre kontinuierlich hell und die Zersetzung schritt regelmässig vorwärts.

Benutzt man den Tesla-Transformator, von dem oben die Rede war, so kann man viel höhere elektrische Spannungen erreichen und Gas von weit höherem Druck zerlegen. Die Erscheinungen sind in diesem Fall jedoch weniger regelmässig, weil die Entladungen einen mehr und mehr disruptiven Charakter annehmen.

Die Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit ist für eine quadrimolekulare Reaktion (und um eine solche handelt es sich bei der Zersetzung des Ammoniaks) $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^4$. Integriert man, unter Berücksichtigung, dass für $t = 0$ auch $x = 0$ ist, so erhält man

$$k = \frac{1}{3t}\left\{\frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{a^3}\right\}$$

Setzt man in diese Formel die Werte des Versuches I ein, so erhält man

$$k = \frac{162}{512 \cdot 10^3}$$

$$k = \frac{130}{216 \times 10^3}$$

$$k = \frac{101}{91 \times 10^3}$$

Wie man sieht, wächst k rasch, so dass die obige Formal nicht anwendbar ist. Dieses Resultat kann nicht überraschen, weil ja auch bei den Versuchen von van't Hoff[1]) über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Gasen unter dem Einfluss der Wärme die theoretischen Formeln sich als unbrauchbar erwiesen haben.

Einfluss des Druckes auf die Grenze des Zerfalls von Ammoniak.

Betrachten wir die Zahlen des Versuches III, wo die Gasmenge verhältnismässig gross im Vergleich zur verwendeten Energiemenge ist, so sehen wir, dass in diesem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit klein ist und ausserdem rasch abnimmt. Das lässt vermuten, dass unter gewissen Umständen die Zersetzung schon früher aufhört als bei 97 %. Die nachfolgenden Versuche bestätigen diese Vermutung. Das Rohr AB enthielt Ammoniakgas unter dem Druck von 48 mm, C war $= 40 \times 40$ cm², $d = 0$, $L = 280$ cm $T = 15 \times 25$ cm². Die Länge der Funkenstrecke konnte mit Hilfe einer Mikrometerschraube variiert werden. Die Röhre AB wurde zwischen die Endplatten T gebracht

[1]) Études dyn. chim.

und das Zimmer verdunkelt. Wenn die Wechselstrommaschine im Gang ist, vergrössert man vorsichtig die Funkenstrecke, bis die Röhre zu leuchten anfängt. Die Einstellung der Funkenstrecke muss derart sein, dass bei einer ganz geringen Verkleinerung derselben die Röhre zu leuchten aufhört.

Die Zersetzung geht dann mit dem Minimum des Verbrauchs an elektrischer Energie vor sich. Da die Versuche viele Stunden dauern, so ist in diesem Fall die Whimhurstmaschine vorzuziehen. Ohne etwas an der Ordnung des Apparates zu ändern, wurde dann in die Röhre *AB* Ammoniak von successive abnehmendem Druck gebracht und die jedesmalige Grenze der Dissociation bestimmt. Diese Grenze wurde als erreicht angesehen, wenn sich der Druck während mehrerer Stunden nicht weiter änderte. Die Versuche erinnern dem Wesen nach sehr an solche, wo bei konstanter Temperatur der Einfluss des Druckes auf das endliche Gleichgewicht dissociierenden Gases untersucht werden soll.

Die nachfolgende Tabelle giebt die Ergebnisse dieser Versuche. In der ersten Vertikalzeile stehen die Anfangsdrucke in mm Quecksilber, in der zweiten die nach sehr langer Zeit insgesamt zersetzte Gasmenge in Prozenten der ursprünglichen. Die Messungen sind auf 1 bis 2 Prozent genau.

p	%
49	50
37	75
31	83
20	95

Die Gleichgewichtsgleichung für ein dissociierendes Gas, welches bei konstanter Temperatur, aber variablem Druck durch Wärmeeinwirkung zerfällt, und lautet $\frac{p_1^{n_1}\, p_2^{n_2} \ldots . p_n^{n_n}}{p^{n'}} = k$, worin $p, p_1, p_2 \ldots$ die Drucke der einzelnen Gase, $n', n_1, n_2 \ldots .$ die Anzahl der bei der Reaktion beteiligten Molekeln jedes Gases und k eine Konstante bedeuten. Für den Zerfall des Ammoniaks lautet die Formel speziell $\frac{p_1\, p_2^{\,3}}{p_3^{\,2}} = k.$ (1)

Wenn P der Anfangsdruck ist, so ist $p_1 = \frac{P - p_3}{2}$; $p_2 = \frac{(3P - p_3)}{2}$. Wenn man diese Werte in (1) substituiert, so hat man

$$\frac{\frac{3}{4}\,(P-p_3)^4}{p_3^{\,2}} = k \quad \text{oder} \quad \frac{0{\cdot}87.(P-p_3)^2}{p_3} = k. \qquad (2)$$

Handelt es sich um die Zerlegung eines Gases durch die Wärme, so muss man durch Einsetzen der Zahlenwerte von P und p^3 in die Formel (2) eine Konstante erhalten. Umgekehrt, falls k aus einem Versuch

ermittelt ist, kann p_3 als Funktion von P berechnet werden. Diese Kontrolle wollen wir auch an unseren Zahlen vornehmen. In der ersten Vertikalreihe der nachfolgenden Tabelle stehen die Anfangsdrucke P, in der zweiten die aus P und p_3 berechneten Werte von k, in der dritten die unter der Annahme $k = 314$ berechneten Werte von p_3, endlich in der vierten die experimentell gefundenen Werte von p_3.

P	k	p_3 berechnet	p_3 gefunden
49	20·8	5·2	24
37	75·7	3·2	9
31	90·5	2·3	6
20	314	1	1

Wie zu erwarten war, folgt die Zersetzung durch elektrische Schwingungen nicht denselben Gesetzen wie die Zersetzung durch Wärme: der Wert von k vermindert sich mit steigendem Druck. Mit steigendem Druck erscheint p_3 zu gross, d. h. eine relativ zu grosse Menge Ammoniak bleibt unzerlegt. Das zeigen auch die Reihen 3 und 4. Dieser Unterschied gegenüber der Wirkung der Wärme kann nicht überraschen. Bei einem chemischen Gleichgewicht wird die Wirkung der chemischen Energie, welche den Zustand des Systems zu verändern strebt, in jedem Moment durch die zugeführte Wärmemenge kompensiert. Ändert man den Druck, d. h. die in der Volumeinheit vorhandene Masse, so wird auch die absorbierte Wärmemenge in dem gleichen Sinne sich ändern und im stande sein den Molekeln die frühere lebendige Kraft d. h. die frühere Temperatur zu erteilen.

Wird dagegen ein Gas der Einwirkung eines chemischen Wechselfeldes unterworfen, so wird ein um so grösserer Teil der elektrischen Energie absorbiert, ohne dass er chemische Arbeit leistet, je grösser der Druck oder die Gasmenge pro Volumeinheit ist. Dieser absorbierte Anteil der Energie wird darauf verbraucht, den Gasmolekeln eine genügend grosse Geschwindigkeit zu erteilen, und nur ein relativ geringer Anteil bleibt übrig um die eigentliche Zersetzung zu vollziehen. Deshalb fällt auch der Dissociationsgrad eines Gases unter diesen Umständen so rasch mit zunehmendem Druck. Dies alles gilt natürlich für die Fälle, wo der Druck das einzige Variable in den Versuchsbedingungen ist. Ändert man die elektrischen Grössen in den Versuchen, z. B. die Funkenstrecke, so ändert sich auch der Gleichgewichtszustand.

Einfluss des Überschusses eines der Gase.

Zerfällt ein Gas unter dem Einfluss der Wärme, so verschiebt bekanntlich ein Überschuss eines Dissociationsproduktes das Gleichgewicht

Dasselbe beobachtet man bei der Zersetzung durch elektrische Schwingungen. — Es wurde die frühere Versuchsanordnung benutzt, nur wurden die Endplatten T so gross gewählt, dass zwei gleiche Versuchsrohre zwischen ihnen Platz fanden. Man muss die Kondensatorplatten C einander nähern und die Funkenstrecke so einstellen, dass beide Röhren leuchten. In das eine Rohr wird reines Ammoniak, in das andere Ammoniak, gemengt mit Wasserstoff resp. Stickstoff, gebracht. Der Wasserstoff war elektrolytisch, der Stickstoff nach der Methode von Vandenberghe[1]) gewonnen.

In der ersten Reihe steht die Zeit in Minuten, in der zweiten die Prozente des zerlegten reinen Ammoniaks, in der dritten die Prozente des zerlegten Ammoniaks, wenn es mit einem der Gase gemengt ist.

Reines Ammoniak:
$p = 10$ mm, Gemenge 10 mm $NH_3 + 20$ mm N_2.

I.	2·5	27	20
	5	45	40
	10	68	60
	15	83	70
	20	96	80
	25	97	80
	30	97	80

Reines Ammoniak:
$p = 10$ mm, Gemenge 10 mm $NH_3 + 20$ mm H_2.

II.	2·5	30	16
	5	48	27
	10	70	45
	15	85	54
	20	96	64
	25	97	64
	30	97	64

Wie ersichtlich, verringert eine Beimengung von Stickstoff die Zersetzung von 97 % auf 80 %. Ein Überschuss von Wasserstoff hat einen noch grösseren Einfluss, wie auch nach der theoretischen Formel $\frac{p_1 p_2^3}{p_3^2} = k$ zu erwarten war. Quantitativ lassen sich allerdings auch in diesem Fall die Versuche nicht mit der Theorie in Übereinstimmung bringen.

---

[1]) Bull. Acad. Belg. (1895), 327.

Stickstoff und Wasserstoff.

Ein Gemenge von 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff verbindet sich unter dem Einfluss elektrischer Schwingungen. Es entstehen ungefähr 3% bis 4% Ammoniak. Die Menge des entstandenen Ammoniaks genau zu bestimmen ist schwer, da der Druck, bei dem man arbeitet, sehr gering ist. Es scheint übrigens, als wenn der Druck keinen wesentlichen Einfluss auf den Endzustand ausübt. Bringt man in die Rohre Schwefelsäure, so wird das entstehende Ammoniakgas von dieser absorbiert, so dass man unter diesen Umständen grössere Mengen der Gase vereinigen kann.

Die bei allen diesen Versuchen verwendeten Gase waren nach denselben Methoden, wie oben beschrieben, bereitet. Zum Vermengen der Gase benutzte ich den in Fig. 4 abgebildeten Apparat. Er besteht aus zwei grossen U-Rohren. Die Schenkel *ab* und *a'b'* sind graduiert. Man kann auf diese Weise genau bekannte Mengen der Gase einführen. Der Druck wird durch Ausfliessenlassen des Sperrquecksilbers aus ε und ε' reguliert. Dann werden die Hähne *R* und *R'* geöffnet, die beiden Gase wiederholt aus einem Rohr in das andere getrieben und schliesslich mehrere Tage sich selbst überlassen.

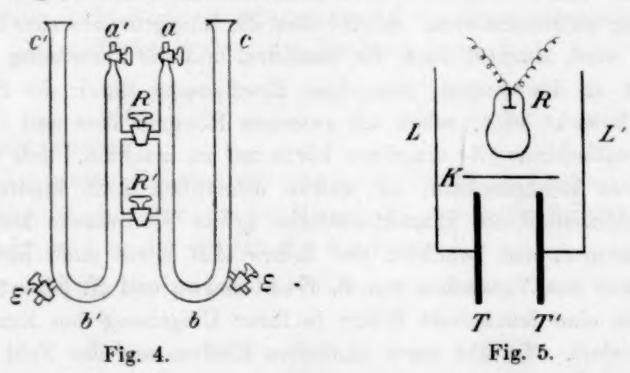


Fig. 4. Fig. 5.

Beziehung zwischen der Helligkeit des Leuchtens und der Zersetzung von Gasen.

Wie schon erwähnt, zersetzt sich ein Gas nicht, wenn das Funkenpotential nicht genügend gross ist, um das Gas zum Leuchten zu bringen. Wenn in diesem Fall auch vielleicht eine chemische Reaktion stattfindet, so ist ihre Geschwindigkeit äusserst gering, denn auch nach Verlauf einer Stunde konnte ich keine Änderung des Druckes beobachten. Vergrössert man die Funkenstrecke, oder verringert man den Druck, bis das Gas anfängt zu leuchten, so fängt auch sofort die Zersetzung an.

Durch folgenden Versuch kann die Notwendigkeit, dass das Gas leuchten muss, damit es sich zersetzt, leicht nachgewiesen werden.

Die Versuchsanordnung war wie in I, mit dem Unterschiede, dass die Länge der Funkenstrecke auch während des Versuchs mit Hilfe einer Mikrometerschraube variiert werden konnte. Gegenüber den Endplatten T (Fig. 5) wird an einem Träger eine Röntgenröhre (R) angebracht, zwischen Platte und Röntgenröhre befindet sich ein Schirm (k) aus schwarzem Papier. Die Whimhurstsche Influenzmaschine wird in Thätigkeit gesetzt und die Funkenstrecke so eingestellt, dass die Röhre eben dunkel bleibt, aber bei ganz kleiner Vergrösserung der Funkenstrecke zu leuchten anfängt.

Sobald die Röntgenröhre, welche von der Wechselstrommaschine gespeist wird, in Thätigkeit gesetzt wird, fängt die bis dahin dunkle Röhre (AB) an zu leuchten; unterbricht man den Strom, so wird sie wieder dunkel. Unter dem Einfluss der Röntgenstrahlen wird also die Röhre AB leuchtend. Wenn man jetzt die Influenzmaschine arbeiten lässt, ohne dass die Röntgenröhre in Thätigkeit ist, mit anderen Worten, wenn das zu untersuchende Gas elektrischen Schwingungen ausgesetzt wird, ohne dass es leuchtet, so ist auch nach einer halben Stunde keine Zersetzung zu konstatieren. Sobald aber die Röntgenröhre zum Leuchten gebracht wird, leuchtet auch die Gasröhre, und die Zersetzung beginnt. Um mich zu überzeugen, dass diese Erscheinung durch die Röntgenstrahlen bewirkt wird, schob ich zwischen Röntgenröhre und Gasröhre einen Metallschirm: die Gasröhre hörte auf zu leuchten. Ich benutzte ferner eine Röntgenröhre, in welche allmählich Luft hineingelassen und so allmählich die charakteristische grüne Fluoreszenz aufgehoben werden konnte: das Leuchten der Röhre AB hörte auch hier sofort auf. — Aus den Versuchen von E. Wiedemann und H. Ebert[1]) weiss man, dass eine leuchtende Röhre in ihrer Umgebung den Kraftlinienverlauf ändert. Sie übt einen ähnlichen Einfluss auf das Feld aus wie ein metallischer Schirm, oder überhaupt ein Leiter. Die Verfasser nennen das eine „Schirmwirkung". Auf dieser Schirmwirkung beruht die Erscheinung, dass eine Röhre, welche durch elektrische Schwingungen zum Leuchten gebracht ist, erlischt, wenn eine andere Röhre, die leichter als die erste leuchtet, in die Nähe gebracht wird. Um diesen Vorgang zu beobachten, muss man die günstigsten Bedingungen nach Angabe von Wiedemann und Ebert auswählen.

Ich nahm in der Lecherschen Anordnung die Endplatten T 15×25 cm^2 gross. Zwischen diese Platten brachte ich zwei ganz ähn-

[1]) Wied. Ann. **48**, **49**, **50**.

liche Röhren AB, welche NH_3 unter ganz wenig verschiedenen Drucken enthielten. Der Inhalt der einen Röhre wird leuchten und sich zersetzen, während die andere dunkel bleibt. Lässt man in die leuchtende Röhre etwas Luft eintreten, so kann man sie zum Verlöschen bringen: sofort fängt die andere Röhre an zu leuchten unter gleichzeitiger Zersetzung des Inhalts. Dieser Versuch zeigt nochmals die enge Beziehung zwischen Leuchten und Zersetzung bei Gasen. Vom Standpunkt E. Wiedemanns und H. Eberts lässt sich diese Erscheinung so erklären, dass nur in leuchtenden Gasen Kraftlinien in genügender Anzahl vorhanden sind, dass also nur solche leuchtende Gase elektrische Energie absorbieren können. Die Röntgenstrahlen scheinen in diesem Falle den Durchtritt der Elektrizität durch Gase, d. h. das Eindringen der Kraftlinien, zu erleichtern.

II. Versuche mit Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoffdampf zerlegt sich unter dem Einfluss elektrischer Schwingungen in Schwefel und Kohlenstoff, welche sich auf den den Platten T zugekehrten Seiten des Glasgefässes AB ablagern. Da sich in diesem Falle zwei feste Körper bilden, welche sich im elektrischen Wechselfelde nicht wieder vereinigen, so ist die Reaktionsgleichung sehr einfach. Der zeitliche Verlauf der Reaktion kann durch die Formel

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad \text{oder} \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - x}$$

ausgedrückt werden.

In der ersten Kolonne der folgenden Tabelle findet sich die Zeit, in der zweiten die prozentische Menge des zersetzten Schwefelkohlenstoffdampfes und in der dritten die Konstante k.

$p = 10$ mm. $C = 40 \times 40$ cm². $d = 6$ mm. $E = 10$ mm. $T = 5 \times 14$ cm².

5	11	0·0507
10	21	0·0512
15	30	0·0513
20	37	0·0502
25	44	0·0504
30	50	0·0502
40	62	0·0525

Wie ersichtlich ist k genügend konstant und die Formel mithin ausreichend, um den Reaktionsverlauf zu präzisieren.

Mit Wasser, Gemengen von Wasserstoff und Sauerstoff, Jodwasserstoff und vielen anderen Stoffen habe ich eine ganze Reihe von Versuchen angestellt. Es hat vorläufig keinen Wert, die Resultate dieser Versuche mitzuteilen. Im weiteren Verfolge dieser Arbeiten werde ich Gelegenheit haben auch über das Verhalten dieser Körper zu sprechen.

III. Versuche mit Flüssigkeiten.

Schwerflüchtige Substanzen, wie Glycerin und Leinöl, erleiden ziemlich rasch unter dem Einfluss elektrischer Schwingungen eine Zersetzung. Ich stellte den Versuch in einem Knierohr *AB* an (Fig. 6). Die Flüssigkeit befindet sich in *D*, durch den Hahn *R* wird die Röhre luftleer gemacht, bei *c* kann der Stand des Quecksilberniveaus beobachtet werden. Sobald das Rohr *A* der Einwirkung der elektrischen Schwingungen unterworfen wird und leuchtend wird, sinkt das Quecksilber in *c*, was auf eine Zersetzung schliessen lässt. Der Dampfdruck des Glycerins ist sehr gering: bei 118° nur 0·25 mm, bei Zimmertemperatur also noch weit geringer. Die Dampfmenge, die in *A* vorhanden ist, ist folglich äusserst gering. Trotzdem findet eine sehr merkliche Zersetzung statt: in 10 Min. sinkt das Quecksilber um 3 mm. Dies lässt vermuten, dass auch an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Zersetzung stattfindet.

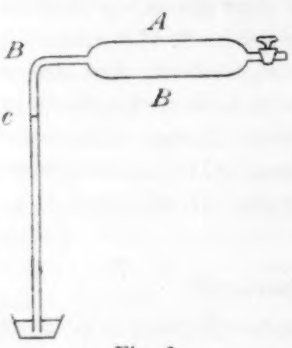


Fig. 6.

Fährt man mit dem Versuch fort, so wird die Zersetzung immer langsamer und langsamer und bleibt schliesslich bei einer gewissen Grenze stehen. Diese Grenze hängt von der elektrischen Spannung ab, doch ist das Gesetz dieser Abhängigkeit nicht identisch mit dem, welches die Zerlegung von Gasen durch Wärme regelt.

IV. Versuche mit festen Körpern.

Bringt man in die Röhre *A* eine feste Substanz, etwa Oxalsäure oder gepulverten Zucker, so beobachtet man bei ersterer eine ziemlich rasche, beim zweiten eine viel langsamere Zersetzung. Diese Zersetzung ist zu rasch, um als Zersetzung der Dämpfe aufgefasst werden zu können. Man muss daher annehmen, dass sie an der Oberfläche der Körper selbst vor sich geht. Ebenso wie bei Flüssigkeiten geht auch bei festen Körpern für eine gegebene elektrische Spannung die Zersetzung nur bis zu einem bestimmten Punkt. Auch hier ist die Beziehung zwischen elektrischer Spannung und Endzustand eine andere als zwischen Temperatur und Endzustand, im Falle der Körper durch Wärme zerlegt wird.

Calciumkarbonat konnte durch elektrische Schwingungen nicht zerlegt werden.

Gent, Privat-Laboratorium, Dezember 1896.

Spektrochemie des Stickstoffs. V.

Von

J. W. Brühl.

Im Laufe der bisherigen Untersuchungen[1]) hat sich mehrfach der Mangel an geeigneten Versuchungsobjekten zur Beantwortung wichtiger, während der Diskussion auftauchender Fragen herausgestellt, obwohl das verfügbare Beobachtungsmaterial, welches 132 Körper umfasste, schon ein recht ansehnliches genannt werden durfte. Ich habe mich daher entschlossen die Besprechung der aus dem bereits vorliegenden Material noch abzuleitenden Folgerungen zu unterbrechen und die Beobachtungsgrundlage zu erweitern. Im folgenden stelle ich die neuen, im Laufe von zwei Jahren angesammelten Thatsachen zusammen und behalte mir vor, dieselben nach und nach in späteren Abhandlungen zu erörtern. Zugleich richte ich die Bitte an die Fachgenossen, mir die Diskussion dieses umfangreichen Materials für einige Zeit überlassen zu wollen.

Im nachstehenden sind die Beobachtungen an 71 homogenen flüssigen oder geschmolzenen Körpern und an 24 gelösten aufgeführt, wovon viele in mehreren Exemplaren untersucht wurden. Anknüpfend an das frühere Material, ist das jetzige fortlaufend numeriert, beginnend mit Nr. 133.

In Bezug auf die eingehaltene Nomenklatur ist zu erwähnen, dass es als zweckmässig befunden worden ist, das komplizierte Radikal voranzusetzen. So heisst es z. B. as. norm. Butylmethylhydrazin und nicht as. Methyl- norm. Butylhydrazin. So weit möglich ist in den Namen die Konstitution ausgedrückt, und in zweifelhaften Fällen sind auch Synonyme beigefügt worden.

Bei den vorliegenden Untersuchungen bin ich wieder durch zahlreiche Fachgenossen und durch einige industrielle Werke mit kostbarem, zum Teil erst neu entdecktem Untersuchungsmaterial ausgestattet worden. In dieser Weise haben mich zu grossem Danke verpflichtet die Herren E. Bamberger in Zürich, A. Berg in Marseille, R. Behrend in Hannover, F. Chancel in Marseille, Th. Curtius in Kiel, H. van Erp

---

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 193. 226. 497. 512 (1895).

in Leyden, die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a./M., die Herren A. P. N. Franchimont in Leyden, S. Gabriel in Berlin, L. Gattermann in Heidelberg, A. Hantzsch in Würzburg, L. Henry in Löwen, O. Hinsberg in Genf, A. Ladenburg in Breslau, C. A. Lobry de Bruyn in Amsterdam, A. Pinner in Berlin, Zd. H. Skraup in Graz, C. Stoehr in Kiel, E. Täuber in Berlin, Joh. Thiele in München, Valentiner & Schwarz, chemische Fabrik in Leipzig-Plagwitz, L. Wolff in Jena und R. Wolffenstein in Berlin.

Homogene Flüssigkeiten.

133. Salpetersäure, HO_3N.

I. Die Chemische Fabrik Valentiner und Schwarz in Leipzig-Plagwitz hatte die Gefälligkeit eine Probe besonders reiner Salpetersäure, nach dem patentierten Verfahren von Dr. Valentiner in vacuo destilliert, für mich darzustellen. Das ganz farblose Präparat zeigte folgende spezifischen Gewichte:

$$d_4^{14.0} = 1{\cdot}52115,\ d_4^{19.2} = 1{\cdot}51148,$$

woraus nach den Tabellen von Lunge und Rey (Landolt-Börnstein 2. Auflage) $d_4^{15} = 1{\cdot}51945$, entsprechend einem Gehalte von 99·62 % HNO_3. Die Titrierung hatte 99·48 % angezeigt.

II. Ein anderes Spezimen verdanke ich Herrn Franchimont; es war ebenfalls frisch bereitet und in vacuo destilliert. Die schwach gelbstichige Flüssigkeit ergab

$$d_4^{14.0} = 1{\cdot}51967,\ d_4^{16.4} = 1{\cdot}51530,$$

woraus nach Lunge und Rey $d_4^{15} = 1{\cdot}51797$, entsprechend einem Gehalte von 99·46 % HNO_3. Der angegebene Titer war 99·94 %.

Zur optischen Untersuchung wurden die Deckgläser des Hohlprismas mit Paraffin angekittet und das Thermometer durch einen angeschmolzenen Paraffinstopfen luftdicht befestigt. Die spektrometrischen Bestimmungen ergaben für beide Präparate eine vorzügliche Übereinstimmung.

134. Hydrazin, H_4N_2.

Die Resultate der Untersuchung dieses interessanten Körpers habe ich unlängst schon publiziert[1]). Die von Herrn Lobry de Bruyn frisch dargestellte, in einer Wasserstoffatmosphäre eingeschmolzene Probe war vollkommen farblos und wasserhell. Die schwach ammoniakalisch riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit besass den Smp. ca. 2°

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 158 (1897).

und den Sdp. 113·5°, B. 761·5 mm. Zur Vermeidung der Oxydation während der optischen Messungen wurde das Hohlprisma in der oben bei Salpetersäure beschriebenen Weise hermetisch gedichtet. Das spezifische Gewicht liess sich in einem verschlossenen, enghalsigen Pyknometerfläschchen bestimmen, ohne dass Oxydation erfolgte:

$$d_4^{0.2} = 1{\cdot}0256,\ d_4^{22.3} = 1{\cdot}0065.$$

135. Methylnitramin, $CH_4O_2N_2 = CH_3.NH.NO_2$.

Von Herrn Franchimont bereitet. Farblose Krystallmasse, Smp. 38°, auch im geschmolzenen Zustande ganz farblos. Wurde flüssig, unterkühlt gemessen.

136. Isocyantetrabromid, $C_2Br_4N_2 = Br_2C{=}N.N{=}CBr_2$.

Von Herrn Joh. Thiele zur Verfügung gestellt. Das schön krystallisierte, aber nicht ganz farblose Präparat wurde mit Wasserdampf destilliert und aus Eisessig krystallisiert. So wurden völlig farblose Prismen erhalten, welche im Kapillarrohr bei 38·5° schmolzen und bei 34·5° erstarrten; mit eingesenktem Thermometer wurde der Gefrierpunkt 37·6° beobachtet. Die Substanz besitzt einen intensiven, die Schleimhäute angreifenden Geruch. Sie wurde unmittelbar nach erfolgter Reinigung in Untersuchung genommen, da sie sich bald wieder färbt. Die Messungen geschahen sowohl im geschmolzenen Zustande, bei 55°, als auch in einer Lösung in 96-prozentigem Alkohol (s. Nr. 204), wobei gut übereinstimmende Werte erhalten wurden.

137. *as*-Dimethylhydrazin, $C_2H_8N_2 = (CH_3)_2N.NH_2$.

Die Bestimmungen an diesem Präparate, welches ich Herrn Franchimont verdanke, habe ich ebenfalls schon mitgeteilt[1]). Die durch anhaltendes Erhitzen mit geschmolzenem Natriumhydroxyd wasserfrei erhaltene Substanz, eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, destillierte bei 62·2—63·9°, B. 752·5 mm.

138. Dimethylnitramin, $C_2H_6O_2N_2 = (CH_3)_2N.NO_2$.

Von Herrn Franchimont zur Verfügung gestellt. Prachtvolle, farblose Krystalle, Smp. wie angegeben bei 58° gefunden. Die geschmolzene Substanz wurde wegen leichter Trübung durch Watte filtriert und die farblose, klare Schmelze bei erhöhter Temperatur (72·3°) untersucht.

139. Dimethylformamid, $C_3H_7ON = (CH_3)_2N.CO.H$.

Präparat des Herrn Franchimont. Die farblose Flüssigkeit wurde über geschmolzenes Natriumsulfat gestellt und dann in vacuo destilliert, wobei fast alles bei 76°, B. 39 mm überging.

[1]) loc. cit.

140. Dimethylchlorformamid, $C_3H_6ClON = (CH_3)_2N.CO.Cl$.

Von Herrn Franchimont. Die farblose Flüssigkeit wurde im luftverdünnten Raume fraktioniert, wobei $^3/_4$ bei 85·7—86·7°, B. 42 mm, destillierte.

141. Äthylmethylnitramin, $C_3H_8O_2N_2 = (C_2H_5)(CH_3)N.NO_2$.

Von Herrn Franchimont. Aus Methylnitraminkalium und Äthylbromid bereitet. Farblose, schwach und wohlriechende Flüssigkeit. Sdp. 81°, B. 11 mm.

142. Thiophen, C_4H_4S.

Obwohl diese und auch die folgende stickstofffreie Verbindung bereits von mehreren Beobachtern untersucht worden ist (Tabellen von Landolt und Börnstein), so habe ich doch für wünschenswert erachtet, diese zu gewissen Vergleichungen von mir benutzten Körper noch selbst zu prüfen. Ein Präparat von Kahlbaum, welches zu diesem Zwecke diente, wurde mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert, wobei die Hauptmenge zwischen 84 und 85°, B. 748·5 mm, sott.

143. Äthylsulfid, $C_4H_{10}S$.

Kahlbaumsches Präparat, nach dem Trocknen fraktioniert. Sp. 90·5—91·5°, B. 749 mm.

144. Acetimidoäthyläther, $C_4H_9ON = HN{=}C(CH_3)OC_2H_5$.

Diesen und alle weiter genannten Imidoäther verdanke ich Herrn Pinner, welcher diese bekanntlich nicht haltbaren und rasch veränderlichen Körper für mich frisch zu bereiten die Güte hatte. Jedes Spezimen wurde sofort nach der Fertigstellung abgesandt und gleich nach dem Eintreffen in Untersuchung genommen. Der mir zugegangene Acetimidoäther, eine schwach gelbliche, aminartig riechende Flüssigkeit, war nach Herrn Pinners Mitteilung bei 94° überdestilliert.

145. Dimethylacetamid, $C_4H_9ON = (CH_3)_2N.CO.CH_3$.

Von Herrn Franchimont bereitet. Die farblose Flüssigkeit, mit geschmolzenem Natriumsulfat zusammengestellt, ging in vacuo fast vollständig bei 83—84°, B. 32 mm über.

146. Tertiärbutylamin, $C_4H_{11}N = (CH_3)_3C.NH_2$.

Von Herrn H. van Erp in Franchimonts Laboratorium dargestellt. Angegeben Sdp. 43·8°, d_4^{15} 0·698, mit meinen eigenen Beobachtungen gut übereinstimmend. Die farblose Flüssigkeit zieht ausserordentlich begierig die Kohlensäure aus der Luft an, was namentlich die optische Untersuchung erschwerte.

147. Pyrazin, $C_4H_4N_2 =$ (Ring: N; HC, CH; HC, HC; N).

Dargestellt von Herrn Stoehr. Die farblosen Krystalle zeigten den Gefrierpunkt 47°, mit eingesenktem Thermometer. Die Substanz wurde sowohl im geschmolzenen Zustande, bei 60·9° und 66·1°, als auch in 96prozentigem Alkohol gelöst untersucht (Nr. 206). Die Übereinstimmung aller dieser Messungen war, wie sich unten ergeben wird, eine sehr befriedigende.

148. Pyridazin, $C_4H_4N_2 =$ (Ring: HC; HC, N; HC, N; HC).

Von dem Entdecker, Herrn Täuber, frisch bereitet. Schwach gelbstichige, schwach pyridinartig riechende Flüssigkeit, Sdp. 208° korr., B. 760 mm.

149. Dimethylfurazan, $C_4H_6ON_2 = \begin{matrix} CH_3.C{=}N \\ | \\ CH_3.C{=}N \end{matrix} \!>\! O.$

Von Herrn L. Wolff in Jena, dem Entdecker dieses Körpers, frisch dargestellt. Die farblose, im Geruch an Jodoform erinnernde Flüssigkeit siedete bei 156°, B. 744 mm und in vacuo redestilliert bei 59·3°, B. 18 mm.

150. Methylnitrokarbaminsaures Äthyl, $C_4H_8O_4N_2$
$= C_2H_5O.CO.N(CH_3)NO_2$.

Von Herrn Franchimont aus Methylnitramin und chlorameisensaurem Äthyl dargestellt. Fast farblose Flüssigkeit, nicht unzersetzt destillierbar, $d_4^{15} = 1{\cdot}2225$ (nach H. v. Erp). Wurde vor der Untersuchung in vacuo über Natronkalk gestellt.

151. norm. Butylnitramin, $C_4H_{10}O_2N_2 = C_4H_9.NH.NO_2$.

Dargestellt von Herrn H. v. Erp in Franchimonts Laboratorium. Farbloses, ziemlich viskoses Liquidum. Erstarrte bei ca. — 14° zu einer weissen, strahligen Krystallmasse, die bei 0° zu schmelzen begann (nach H. v. Erp: Smp. — 0·5° bis + 0·5°).

152. sek. Butylnitramin, $C_4H_{10}O_2N_2 = C_4H_9.NH.NO_2$.

In Franchimonts Laboratorium von H. v. Erp dargestellt. Farblose Flüssigkeit, wie das normale Nitramin undestillierbar, $d_4^{15} = 1{\cdot}064$ (H. v. Erp).

153. norm. Butylmethylamin, $C_5H_{13}N = (C_4H_9)(CH_3)NH$.

Aus dem entsprechenden Nitramin durch Reduktion von H. v. Erp in Franchimonts Laboratorium bereitet. Vollkommen farblose Flüssigkeit, Sdp. 90·5—91·5°, B. 764 mm, $d^{15}_4 = 0·7375$ (H. v. Erp).

154. Propionimidoäthyläther, $C_5H_{11}ON = HN{=}C(C_2H_5)OC_2H_5$.

Von Herrn Pinner frisch dargestellt. Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, Sdp. 112—113° (Pinner).

155. Imidokohlensäureäthyläther, $C_5H_{11}O_2N = HN{=}C(OC_2H_5)_2$.

Von Herrn Hantzsch frisch bereitet und sogleich nach Eintreffen untersucht. Vollkommen farblose Flüssigkeit, von eigentümlichem, schwachem Jodoformgeruch. Sdp. 141° (Hantzsch).

156. Methylpyrazin, $C_5H_6N_2$ = (Ring: N, HC, C.CH₃, HC, CH, N).

I. Von Herrn Stoehr. Farblose, pyridinartig riechende Flüssigkeit, Sdp. 136° korr. (Stoehr).

II. Das nämliche Präparat, bei etwas anderer Temperatur untersucht.

157. Äthylmethylfurazan, $C_5H_8ON_2 = \begin{matrix} C_2H_5.C{=}N \\ | \\ CH_3.C{=}N \end{matrix} > O$.

Von Herrn L. Wolff. Farblose Flüssigkeit, von an Jodoform erinnerndem Geruch, Sdp. 170·5, B. 756 mm (Wolff). In vacuo destillierte fast alles bei 73·3°, B. 20 mm.

158. as. norm. Butylmethylhydrazin, $C_5H_{14}N_2 = (C_4H_9)(CH_3)N.NH_2$.

Durch Reduktion des entsprechenden Nitramins (erhalten durch Butylierung des Methylnitramins) dargestellt von H. v. Erp. Farblose Flüssigkeit, wasserfrei, Sdp. 50·5—51°, B. 38 mm, $d^{15}_4 = 0·8092$ (H. v. Erp). Die Messungen an diesem Präparate habe ich bereits mitgeteilt[1]).

159. Nitropiperidin, $C_5H_{10}O_2N_2$ = (Sechsring mit N.NO₂).

Ebenfalls bei Herrn Franchimont, von H. v. Erp, dargestellt. Schwach gelbliche Flüssigkeit, undestillierbar, Smp. — 5·5° (H. v. Erp).

[1]) loc. cit.

160. norm. Butylmethylnitramin, $C_5H_{12}O_2N_2 = (C_4H_9)(CH_3).N.NO_2$.

Es wurden mir von Herrn Franchimont zwei auf verschiedenen Wegen von Herrn H. van Erp bereitete Exemplare übersandt.

I. Aus norm. Butylnitraminkalium und Methyljodid dargestellt. Farblose, schwach und wohlriechende Flüssigkeit, Sdp. 105·5°, B. 11 mm (Franchimont).

II. Aus Methylnitraminkalium und norm. Butyljodid. Schwach gelbstichige Flüssigkeit, Sdp. 112°, B. 17·5 mm, $d^{15}_{4} = 1·031$ (H. v. Erp).

Die physikalischen Konstanten beider Spezimina waren vollkommen gleich, so wurde z. B. die Dichte übereinstimmend $d^{20}_{4} = 1·0268$ gefunden, woraus die Identität der Präparate erhellt.

161. Isobutylmethylnitramin, $C_5H_{12}O_2N_2 = (C_4H_9)(CH_3)N.NO_2$.

Aus Isobutylnitraminkalium und Methyljodid von H. van Erp bereitet[1]), Sdp. 104°, B. 17 mm, Smp. 22·4° (H. v. Erp). Vollkommen farblos im krystallisierten und im flüssigen Zustande. Die Messungen wurden bei der Verflüssigungstemperatur der Schmelze (22·5°) ausgeführt, was ohne Schwierigkeit von statten ging.

162. Nitrosoäthylurethan, $C_5H_{10}O_3N_2 = (NO)(C_2H_5)N.CO.OC_2H_5$ (?).

Von Herrn Joh. Thiele. Unmittelbar vor der Untersuchung in vacuo fraktioniert, wobei die Hauptmenge, ca. ²/₃, bei 91°, B. 30 mm, destillierte. Rotstichig gelbliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch.

163. *m*-Bromnitrobenzol, $C_6H_4BrO_2N$.

Ein Präparat von Kahlbaum wurde in vacuo fraktioniert, wobei fast alles bei 138°, B. 18 mm überging. Im Einschmelzrohr hält sich die Substanz beliebig lange flüssig, auch in der Winterkälte und beim Schütteln. Die reingelbe Flüssigkeit erstarrt aber nach dem Ausgiessen an der Luft binnen wenigen Minuten. Smp. 56°. Wieder geschmolzen, war sie leicht zu unterkühlen und konnte 36° unterhalb des Schmelzpunktes flüssig untersucht werden. Sie erstarrte aber an der Luft bei der Berührung mit einem festen Gegenstande leicht, was bei der Einstellung auf die Marke im Pyknometer Schwierigkeiten machte. Diese Substanz eignet sich sehr zur Demonstrierung der Eigentümlichkeiten des unterkühlten Zustandes.

164. Propylpropylidenamin, $C_6H_{13}N = C_3H_7.N{=}CH.C_2H_5$.

Von Herrn F. Chancel aus Propylamin und Propionaldehyd frisch bereitet und sofort nach Eintreffen untersucht. Farblose Flüssigkeit von eigenartigem, an Aldehyd erinnerndem Geruch.

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 34 (1892); a. a. O. sind auch die übrigen hier genannten und von Herrn H. v. Erp dargestellten Verbindungen beschrieben.

165. norm. Butylkarbaminsaures Methyl, $C_6H_{13}O_2N = (C_4H_9)NH.CO.OCH_3$.

Von Herrn H. v. Erp dargestellt. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 92°, B. 15 mm, $d^{15}_4 = 0{\cdot}9745$ (H. v. Erp).

166. sekund. Butylkarbaminsaures Methyl, $C_6H_{13}O_2N = (C_4H_9)NH.CO.OCH_3$.

Bereitet von Herrn van Erp. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 82°, B. 16 mm, $d^{15}_4 = 0{\cdot}972$ (H. v. Erp).

167. Isobutylkarbaminsaures Methyl, $C_6H_{13}O_2N = (C_4H_9)NH.CO.OCH_3$.

Von Herrn van Erp dargestellt. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 89°, B. 18 mm, $d^{15}_4 = 0{\cdot}9695$ (v. Erp).

168. Dimethyloxaminsaures Äthyl, $C_6H_{11}O_3N = (CH_3)_2N.CO.CO.OC_2H_5$.

Das mir von Herrn Franchimont zur Verfügung gestellte Präparat wurde einige Tage mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und dann in vacuo fraktionirt. Das farblose Liquidum war zum grössten Teil bei 148·2—149·2° übergegangen, B. 36 mm.

169. norm. Butenyläthylenamidin (Propylglyoxalidin),

$$C_6H_{12}N_2 = \begin{matrix} CH_2.N \\ \dot{C}H_2.NH \end{matrix} \!\!>\! C.C_3H_7.$$

Dieses Präparat verdanke ich Herrn Ladenburg. Das schwach gelbliche, sehr viskose, aminartig riechende Öl zeigte den Sdp. 213 bis 215° unkorr.

170. Dimethylketazin, $C_6H_{12}N_2 = (CH_3)C{=}N.N{=}C(CH_3)_2$.

Von Herrn Curtius aus Aceton und Hydrazinhydrat frisch dargestellt. Die gelbliche, bei 132° siedende Flüssigkeit wurde unmittelbar vor der Untersuchung nochmals in vacuo fraktioniert. Es ging fast alles bei 54·2°, B. 37 mm über, als farblose, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit.

171. norm. Butylnitrokarbaminsaures Methyl, $C_6H_{12}O_4N_2 = (C_4H_9)(NO_2)N.CO.OCH_3$.

In Herrn Franchimonts Laboratorium dargestellt. Schwach gelbstichige Flüssigkeit, nicht destillierbar, $d^{15}_4 = 1{\cdot}1495$ (H. v. Erp). Wurde einige Zeit in vacuo über Natronkalk gestellt und dann gemessen.

172. sekund. Butylnitrokarbaminsaures Methyl, $C_6H_{12}O_4N_2$ $(C_4H_9)(NO_2)N.CO.OCH_3$.

Ebenfalls von H. v. Erp bereitet. Fast farblose Flüssigkeit, nicht destillierbar, $d^{15}_4 = 1{\cdot}1355$ (H. v. Erp). Vor der Bestimmung im Vakuumexsikkator über Natronkalk getrocknet.

173. Isobutylnitrokarbaminsaures Methyl, $C_6H_{12}O_4N_2 = (C_4H_9)(NO_2)N.CO.OCH_3$.

Dargestellt von H. v. Erp. Fast farblose Flüssigkeit, undestillierbar $d_4^{15} = 1{\cdot}144$ (H. v. Erp). Über Natronkalk in vacuo getrocknet.

174. norm. Hexylnitranim, $C_6H_{14}O_2N_2 = (C_6H_{13})NH.NO_2$.

Von H. v. Erp. Farbl. Flüssigkeit, Smp. 5·5—6·5°, $d_4^{15} = 1{\cdot}014$ (v. Erp).

175. Triformalmethylamin oder Trimethylmethylenamin(?), $C_6H_{15}N_3$.

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Methylamin und andere primäre aliphatische Amine erhielt L. Henry[1]) Kondensationsprodukte, welchen er die Formel $CH_2 = NR$ zuschrieb. Spätere Untersuchungen von A. Brochet und R. Cambier[2]) und von P. Duden und M. Scharff[3]) ergaben die verdreifachte Molekularformel, woraus auf die Konstitution

$$CH_3.N\left\langle\begin{matrix} CH_2.\overset{CH_3}{N} \\ CH_2.\underset{CH_3}{N} \end{matrix}\right\rangle CH_2$$

geschlossen worden ist. Das mir von Herrn Henry übersandte, aus Mythylamin erhaltene Präparat stellte eine farblose, sehr heftig aminartig und zugleich senfölartig riechende Flüssigkeit dar, für welche der Sdp. 166°, B. 764 mm angegeben war. Die Substanz wurde mit Natriumsulfat getrocknet und in vacuo destilliert. Hierbei ergab sich, dass sie gar keinen konstanten Sdp. besass und bei 22 mm zwischen ca. 50—150° destillierte, unter Hinterlassung eines syrupösen Rückstandes, welcher teilweise als krystallisierte Masse sublimierte. Offenbar hatte sich die Verbindung stark polymerisiert. Nach wiederholten Fraktionierungen in vacuo mit Perlenkolonne gelang es schliesslich als Hauptanteil eine ansehnliche Menge unter 26 mm bei 68·3° siedender Substanz abzuscheiden, welche zu den Messungen benutzt wurde.

176. Furylimidoäthyläther, $C_7H_9O_2N = $

$$\begin{matrix} HC - CH \\ \| \quad\;\; \| \\ HC \quad CH.C\left\langle\begin{matrix} NH \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right. \\ \diagdown \; \diagup \\ O \end{matrix}$$

Aus Brenzschleimsäurenitril, Alkohol und Salzsäure von Herrn Pinner frisch dargestellt. Schwach gelbliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, Sdp. 184 (Pinner).

---

[1]) Bull. Acad. Roy. de Belg. (3) **8**, 200; Ber. d. d. chem. Ges. **26**, Ref. 934 (1893).

[2]) Compt. rend. **120**, 449; Ber. d. d. chem. Ges. **28**, Ref. 233 (1895).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 936 (1895).

177. norm. Butylkarbaminsaures Äthyl, $C_7H_{15}O_2N = (C_4H_9)NH.CO.OC_2H_5$.

Aus Herrn Franchimonts Laboratorium. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 100°, B. 15 mm, $d_4^{15} = 0{\cdot}9515$ (H. v. Erp).

178. sekund. Butylkarbaminsaures Äthyl, $C_7H_{15}O_2N = (C_4H_9)NH.CO.OC_2H_5$.

Aus Herrn Franchimonts Laboratorium. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 89·8°, B. 15 mm, $d_4^{15} = 0{\cdot}9495$ (H. v. Erp).

179. Isobutylkarbaminsaures Äthyl, $C_7H_{15}O_2N = (C_4H_9)NH.CO.OC_2H_5$.

Aus Herrn Franchimonts Laboratorium. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 96°, B. 17 mm, $d_4^{15} = 0{\cdot}9465$ (H. v. Erp).

180. norm. Butylnitrokarbaminsaures Äthyl, $C_7H_{14}O_4N_2 = (C_4H_9)(NO_2)N.CO.OC_2H_5$.

Von H. v. Erp in Franchimonts Laboratorium dargestellt. Fast farblose Flüssigkeit, undestillierbar, $d_4^{15} = 1{\cdot}106$ (H. v. Erp). Vor der Untersuchung in vacuo über Natronkalk stehen lassen.

181. sekund. Butylnitrokarbaminsaures Äthyl, $C_7H_{14}O_4N_2 = (C_4H_9)(NO_2)N.CO.OC_2H_5$.

Dargestellt von H. v. Erp. Fast farblose, undestillierbare Flüssigkeit, $d_4^{15} = 1{\cdot}094$ (H. v. Erp). Über Natronkalk in vacuo getrocknet.

182. Isobutylnitrokarbaminsaures Äthyl, $C_7H_{14}O_4N_2 = (C_4H_9)(NO_2)N.CO.OC_2H_5$.

Von H. v. Erp bereitet. Farblose Flüssigkeit, undestillierbar, $d_4^{15} = 1{\cdot}1005$ (H. v. Erp). In vacuo über Natronkalk gestellt.

183. γ-Koniceïn, $C_8H_{15}N =$ [Ring mit NH]$\cdot C_3H_7$.

Von Herrn R. Wolffenstein dargestellt[1]). Die reine, aber rot gefärbte Base (frisch bereitet) wurde unmittelbar vor der physikalischen Untersuchung in vacuo fraktioniert, wobei fast alles bei 76·8°, B. 24 mm destillierte, als vollkommen farbloses, nach Koniin riechendes Liquidum.

184. Isokapronimidoäthyläther,

$$C_8H_{17}ON = C_5H_{11}\cdot CH\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}.$$

Aus Isokapronitril von Herrn Pinner frisch dargestellt. Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, Sdp. 168° (Pinner).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 302 (1895).

185. Chinoxalin, $C_8H_6N_2$ = [Strukturformel: Benzolring kondensiert mit Ring, der zwei N enthält].

Circa 20 g mir von Herrn Hinsberg übersandter Substanz, in zolllangen Spiessen krystallisiert, wurden wegen Färbung unmittelbar vor den Messungen in vacuo destilliert. Sdp. 140°, B. 40 mm, Gefrierpunkt mit eingesenktem Thermometer, 30·5°. Der, frisch destilliert, ganz farblose Körper färbte sich allmählich wieder an der Luft.

186. Benzylmethylnitramin, $C_8H_{10}O_2N_2 = (C_6H_5.CH_2)(CH_3)N.NO_2$.

Dargestellt von Franchimont und van Erp[1]) aus Methylnitraminkalium und Benzylbromid. Farblose Krystallmasse, Smp. 22.2° (Franchimont u. v. Erp), auch geschmolzen ganz farblos. Im verflüssigten Zustande untersucht.

187. Äthylmethylketazin, $C_8H_{16}N_2 = \frac{C_2H_5}{CH_3}\!>C{=}N.N{=}C<\!\frac{C_2H_5}{CH_3}$.

Von Herrn Curtius aus Äthylmethylketon und Hydrazinhydrat gewonnen. Die gelbliche, bei 169—170° destillierte Flüssigkeit, von eigentümlichem, an Petersilie erinnerndem Geruch, siedete unter 37 mm fast vollständig bei 85·7° und war alsdann nur noch schwach gelbstichig.

188. Methylmethenylphenylenamidin (Formaldehydin),

$C_8H_8N_2$ = [Strukturformel: Benzolring kondensiert mit Ring aus N=CH und N—CH_3].

Von Herrn Otto Fischer aus Ameisensäure und *o*-Phenylendiamin gewonnen[2]) und von ihm frisch dargestellt. Dickflüssiges, gelbliches Öl, einmal destilliert. Ging unter 26 mm zwischen 155—177° über, davon die Hälfte bei 172—175°, welche Fraktion zur Untersuchung benutzt wurde. Absolut farbloses, geruchloses, dickes Öl, welches sich sehr rasch wieder gelb färbt.

189. Isochinolin, C_9H_7N = [Strukturformel: zwei kondensierte Sechsringe, N im zweiten Ring].

Da das früher von mir untersuchte, aus Theröl dargestellte Präparat (Nr. 101)[3]) noch etwas von dem isomeren Chinolin enthalten hatte, so

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 242 (1895).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 644 (1889).
[3]) Diese Zeitschr. **16**, 208 (1895).

war es mir sehr willkommen zwei synthetisch gewonnene und ganz chinolinfreie Spezimina zum Vergleich benutzen zu können.

I. Das eine derselben verdanke ich Herrn S. Gabriel, nach der von ihm entdeckten synthetischen Methode dargestellt. Es bestand aus einer farblosen Krystallmasse, welche bei 24.6° schmolz und mit eingesenktem Thermometer den Gefrierpunkt 23.6° zeigte. Es siedete unter 40 mm bei 142° und war geschmolzen schwach gelbstichig. Wie das folgende Präparat wurde es im unterkühlten Zustande untersucht.

II. Das andere Exemplar war mir von den Farbwerken Meister, Lucius & Brüning zur Verfügung gestellt worden. Es war aus Benzylidenamidoacetal nach dem Pomeranz'schen Verfahren, D. R. P. 80044 vom 6. Mai 1894[1]), synthetisch bereitet. In vacuo fraktioniert, destillierte der grösste Teil bei 149—150°, B. 51 mm, als absolut farblose, bittermandelölartig riechende Flüssigkeit. Dieselbe erstarrte aber, mit eingesenktem Thermometer, schon bei ca 20° und schmolz bei 21.7°, also etwas niedriger als das vorerwähnte Präparat. Die übrigen physikalischen Konstanten beider Spezimina und des früher untersuchten Therchinolins ergaben sich als nahe übereinstimmend.

190. norm. Hexylkarbaminsaures Äthyl, $C_9H_{19}O_2N = (C_6H_{13})NH.CO.OC_2H_5$.

In Franchimonts Laboratorium dargestellt. Schwach gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 154°, B. 55 mm, Smp. — $6^3/_4$°, $d^{15}_4 = 0{\cdot}932$ (H. v. Erp).

191. Toluchinoxalin, $C_9H_8N_2$ = [Strukturformel: Chinoxalinring mit N, N und CH_3].

Von Herrn Hinsberg frisch dargestellt. Weingelbe Flüssigkeit, Sdp. 243·5 — 244° unkorr.

192. Triformaläthylamin oder Triäthylmethylenamin (?), $C_9H_{21}N_3$.

Von Herrn L. Henry aus Formaldehyd und Äthylamin gewonnen (vergl. Nr. 175). Die farblose, angeblich bei 207—208°, B. 757 mm., destillierende Flüssigkeit wurde mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und alsdann der fraktionierten Destillation unterworfen. Sie erwies sich hierbei als unkonstant siedend, unter 15 mm zwischen 100 bis 120°, mit Hinterlassung eines syrupösen Rückstandes (Polymerisationsprodukte ?). Nach vier Mal wiederholter Vakuumfraktionierung wurde ungefähr $^1/_4$ des Präparates zwischen 97·3 und 99·3°, B. 15 mm,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, Ref. 523 (1895).

siedend, abgeschieden. Farblose, irritierend amin- und senfölartig riechende Flüssigkeit, deren Geruch demjenigen der korrespondierenden Methylverbindung ähnlich, aber schwächer ist.

193. *Bz*-1-Methylchinolin, (*o*-Toluchinolin) $C_{10}H_9N =$

Von Herrn Skraup synthetisch bereitet. Die gelbbraune Flüssigkeit siedete in vacuo fast vollständig bei 143°, B. 34 mm und wurde absolut farblos erhalten. Sie besitzt einen betäubenden, an Chinolin erinnernden Geruch.

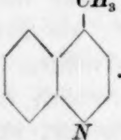
194. *Bz*-2-Methylchinolin (*m*-Toluchinolin), $C_{10}H_9N$.

Von Herrn Skraup nach dessen synthetischem Verfahren dargestellt. Gelbbraune Flüssigkeit, Sdp. 251·5—252·5° (Skraup). Ging unter 18 mm grösstenteils bei 144° über, farblos, der vorigen Verbindung ähnlich, aber weniger heftig riechend.

195. *Bz*-3-Methylchinolin (*p*-Toluchinolin), $C_{10}H_9N$.

Von Herrn Skraup, synthetisch. Gelbbraune Flüssigkeit, Sdp. 250 bis 255° (Skraup). Destillierte unter 27 mm fast vollständig bei 148° und ganz farblos. Geruch dem des vorigen Isomeren ähnlich, jedoch weit schwächer.

196. *Py*-3-Methylchinolin (γ-Methylchinolin), $C_{10}H_9N =$



Es stand mir nur eine sehr kleine Menge (etwa 2 ccm) dieser ebenfalls von Herrn Skraup übersandten Substanz zur Verfügung, deren Sdp. zu 247—250° angegeben war. Die in Äther aufgenommene Flüssigkeit wurde mit Stangennatron zusammengestellt und dann in vacuo, so weit thunlich, fraktioniert. Unter 41 mm siedete der grösste Teil zwischen 150—152°, nahezu farblos. Schwacher Chinolingeruch. Die physikalischen Konstanten dieses γ-Lepidins stimmten mit denen der vorerwähnten Isomeren nicht genügend überein. Das spezifische Gewicht erwies sich überdies wesentlich abweichend von den im Beilstein enthaltenen Angaben. Eine unvollkommene Reinheit des Präparates ist daher wahrscheinlich.

197. α-Methylisochinolin, $C_{10}H_9N=$ [Strukturformel: Isochinolinring mit N und CH_3].

Nur ca. ½—1 ccm dieser Verbindung stand mir zur Verfügung, von den Höchster Farbwerken übersandt, nach dem Verfahren von Pomeranz (vergl. Nr. 190 II) dargestellt. Die gelbliche Flüssigkeit, deren Sdp. zu 248° angegeben war, wurde vor der Messung unter ca. 40 mm Druck im Wasserstoffstrome ohne Thermometer abdestilliert und so farblos erhalten. Intensiver Chinolingeruch.

198. ν-Methyltetrahydrochinolin (Kairolin), $C_{10}H_{13}N=$ [Strukturformel: Chinolinring mit H_2, H_2, H_2, N, CH_3].

Ebenfalls ein Geschenk der Höchster Farbwerke. Rötliche Flüssigkeit. Destillierte unter 17 mm fast vollständig zwischen 130—131°. Schwach gelblich, chinolinartig riechend.

199. Isoamylamylidenamin, $C_{10}H_{21}N = C_5H_{11}N{=}CH.C_4H_9$. Von Herrn A. Berg aus Isoamylamin und Isovaleral frisch dargestellt. Farblose, ätherisch und zugleich erstickend, amylalkoholartig riechende Flüssigkeit. Sofort nach Eintreffen untersucht. Die physikalischen Konstanten ergaben keine vollkommene Homologie mit dem Propylpropylidenamin (Nr. 164), wie dies bisher bei fast allen aus gewöhnlichem Amylalkohol dargestellten Präparaten beobachtet wurde. Es rührt dies höchst wahrscheinlich von der gar nicht einheitlichen Natur des Gärungsamylalkohols her, welcher u. a. auch Pyridin- und Pyrazinverbindungen enthält[1]), die in die Produkte mit übergehen.

200. Äthyläthenylphenylenamidin (Acetaldehydin),

$$C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4\langle{}^{N=}_{N-C_2H_5}\rangle C.CH_3.$$

Von Herrn Hinsberg frisch dargestellt[2]). Gelbes, sehr dickes Liquidum, angegebener Sdp. 293—295° B. 732 mm. Im Wasserstoffstrome in vacuo destilliert, ging fast alles bei 187°, B. 24 mm über, als schwach gelbliche Flüssigkeit.

---

[1]) E. Bamberger und A. Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 224 (1897).
[2]) Nach dem in den Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2187 (1894) angegebenen Verfahren.

201. Propylpropenylphenylenamidin (Propionaldehydin),

$$C_{12}H_{16}N_2 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\\ C.C_2H_5. \\ \end{matrix}\quad \begin{matrix}\\ \\ N—C_3H_7.\end{matrix}$$

I. Ebenfalls von Herrn Hinsberg, nach dem citierten Verfahren frisch bereitet. Sehr dickes, gelbes, geruchloses Liquidum, angegebener Sdp. 306—308°, B. 720 mm.

II. Auf meine Bitte hatte Herr Hinsberg die grosse Liebenswürdigkeit, das von mir untersuchte Präparat I einer erneuten Reinigung zu unterziehen. Es wurde in das Hydrojodid verwandelt und fünf Mal umkrystallisiert. Die aus diesem Salze regenerierte Base destillierte nunmehr bei 304·5°, B. 730 mm. Sie bildete ein dickes, fast farbloses Öl. Das spezifische Gewicht hatte sich ebenfalls geändert: I. $d_4^{20} =$ 1·0415, II. $^{20}_{4} = 1{\cdot}0349$[1]). Die Molekularrefraktion war dagegen nahezu ganz konstant geblieben: I. $\mathfrak{M}_\alpha = 58{\cdot}58$, II. $\mathfrak{M}_\alpha = 58{\cdot}54$. Es war daher auch Präparat I schon sehr annähernd rein gewesen.

202. Triformalpropylamin oder Tripropylmethylenamin (?), $C_{12}H_{27}N_3$.

Von Herrn Henry aus Propylamin und Formaldehyd dargestellt. Die angeblich bei 248—250°, B. 757 mm siedende, farblose Flüssigkeit wurde nach dem Zusammenstellen mit Natriumsulfat drei Mal in vacuo fraktioniert. Sie ergab sich hierbei konstanter siedend als die vorgenannten Homologen (Nr. 175 und 192), bei 18 mm ungefähr zwischen 125 und 136°, unter Hinterlassung eines viel geringeren syrupösen Rückstandes. Ungefähr der vierte Teil des Rohproduktes war bei 132·3 bis 134·3°, B. 18 mm gesammelt worden und diente zu den Messungen. Der Geruch der Substanz ähnelt dem der Homologen, ist aber schwächer.

203. β-Benzylaminoacetessigester, $C_{13}H_{17}O_2N$.

Herr Hantzsch erhielt durch Kondensation von Acetessigester mit Benzylamin einen in kleinen, farblosen Krystallen anschiessenden Körper vom Smp. 80—81° (α-Verbindung), welcher nach den mir gemachten Mitteilungen durch Erwärmen in ein bei 20—21° schmelzendes Isomere (β-) umgelagert wird. Die mir übersandte, bei 80—81° schmelzende α-Verbindung wurde in Lösung untersucht (s. Nr. 224). Ein anderer Teil des nämlichen Präparates wurde 3 Stunden auf ca. 95° erhitzt. Das schwach gelbliche Öl erstarrte alsdann in der That bei viel niedrigerer Temperatur, doch war der Gefrierpunkt kein scharfer. Die

[1]) Beide Werte aus den naheliegenden Beobachtungstemperaturen interpoliert. Vergl. die folgenden Tabellen.

Substanz liess sich bei einer Temperatur von 21·6° ohne Schwierigkeit im geschmolzenen Zustande halten und untersuchen. Sie wurde später auch in Lösung gemessen (s. Nr. 225).

Für die Konstitution der beiden Isomeren kommen die Formeln

$$CH_3.\underset{\Vert}{C}-CH_2.CO.OC_2H_5 \quad \text{oder} \quad CH_3.\underset{|}{C}=CH.CO.OC_2H_5$$
$$N.CH_2.C_6H_5 \qquad\qquad NH.CH_2.C_6H_5$$

in Betracht. Ob etwa die eine dem einen, die andere dem anderen

Tafel III.

№	I.	II.	III.	IV.	V.
			P	d^{20}_4	d^t_4
133	Salpetersäure, I	HO_3N	63	1·50999	1·51278
	„ II	„	„	1·50875	1·51530
134	Hydrazin	H_4N_2	32	1·0085	1·0065
				d^0_4	$d^{0.2}$
	„			1·0258	1·0256
135	Methylnitramin	$CH_4O_2N_2$	76		1·2433
136	Isocyantetrabromid	$C_2Br_4N_2$	372		2·6796
137	as. Dimethylhydrazin	$C_2H_8N_2$	60	0·7937	0·7914
138	Dimethylnitramin	$C_2H_6O_2N_2$	90		1·1090
139	Dimethylformamid	C_3H_7ON	73	0·9508	0·9484
140	Dimethylchlorformamid	C_3H_6ClON	107·5	1·1678	1·1657
141	Äthylmethylnitramin	$C_3H_8O_2N_2$	104	1·0964	1·0972
142	Thiophen	C_4H_4S	84	1·0649	1·0664
143	Äthylsulfid	$C_4H_{10}S$	90	0·8367	0·8362
144	Acetimidoäthyläther	C_4H_9ON	87	0·8717	0·8729
145	Dimethylacetamid	C_4H_9ON	87	0·9434	0·9409
146	Tertiärbutylamin	$C_4H_{11}N$	73	0·6958	0·6978
147	Pyrazin	$C_4H_4N_2$	80		1·0311
	„	„	„		1·0254
148	Pyridazin	$C_4H_4N_2$	80	1·1070	1·1035
149	Dimethylfurazan	$C_4H_6ON_2$	98	1·0484	1·0495
150	Methylnitrokarbaminsaures Äthyl	$C_4H_8O_4N_2$	148	1·2318	1·2288
151	norm. Butylnitramin	$C_4H_{10}O_2N_2$	118	1·0609	1·0579
152	sek. Butylnitramin	$C_4H_{10}O_2N_2$	118	1·0585	1·0566
153	norm. Butylmethylamin	$C_5H_{13}N$	87	0·7344	0·7363
154	Propionimidoäthyläther	$C_5H_{11}ON$	101	0·8676	0·8707
155	Imidokohlensäureäthyläther	$C_5H_{11}O_2N$	117	0·9619	0·9637
156	Methylpyrazin	$C_5H_6N_2$	94	1·0289	1·0302
	„	„	„	1·0292	1·0317
157	Äthylmethylfurazan	$C_5H_8O_2N_2$	112	1·0168	1·0180
158	as. norm. Butylmethylhydrazin	$C_5H_{14}N_2$	102	0·8053	0·8040
159	Nitropiperidin	$C_5H_{10}O_2N_2$	130	1·1583	1·1519
160	norm. Butylmethylnitramin, I	$C_5H_{12}O_2N_2$	132	1·0268	1·0323
	„ II	„	„	1·0268	1·0232

Isomeren zukommt, dafür liegen zur Zeit chemische Gründe nicht vor. Es ist auch Stereomerie möglich, da beide Strukturformen räumliche Isomerie zulassen, die erstere im Sinne der Oxime, die zweite im Sinne der Zimmtsäuren [1]). Die spektrometrischen Ergebnisse sprechen entschieden zu gunsten stereomerer Beziehung.

Die folgenden Tafeln III und IV enthalten die Messungsergebnisse an den homogenen Flüssigkeiten. Die Einrichtung ist genau dieselbe wie bei den früheren Tafeln I und II [2]).

Homogene Flüssigkeiten.

VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	
	Brechungsindices *n* bei der Temperatur t^0						
t^0	*Li*	H_α	*Na*	*Tl*	H_β	H_γ	№
18·5	1·39261	1·39309	1·39584	1·39891	1·40267	1·40827	133
16·4	1·39357	1·39407	1·39687	1·39992	1·40368	1·40938	
22·3	1·46624	1·46675	1·46979	1·47305	1·47715	1·48327	134
48·6	1·45642	1·45722	1·46162	1·46635	1·47211	1·48176 [3])	135
55·0	1·63792	1·63917	1·64650	1·65494		1·68421 [3])	136
22·3	1·40444	1·40503	1·40753	1·41050	1·41429	1·41990	137
72·3	1·44182	1·44246 [4])	1·44622	1·45071		1·46519 [3])	138
22·4	1·42595	1·42649	1·42938	1·43255	1·43651	1·44254	139
22·1	1·44852	1·44904	1·45196	1·45517	1·45924	1·46538	140
19·2	1·45257	1·45326	1·45711	1·46124	1·46668	1·47536	141
18·5	1·52417	1·52499	1·52989	1·53542	1·54237	1·55321	142
20·5	1·43914	1·43970	1·44253	1·44565	1·44960	1·45543	143
18·8	1·40081	1·40122	1·40348	1·40594	1·40887	1·41326	144
22·5	1·43380	1·43436	1·43708	1·44012	1·44398	1·44976	145
18·0	1·37678	1·37740	1·37940	1·38179	1·38440	1·38868	146
60·9	1·48954	1·49037 [4])	1·49526	1·50101		1·52040 [3])	147
66·1	1·48929	1·49013 [4])	1·49508	1·50057		1·51964 [3])	
23·5	1·51756	1·51842	1·52311	1·52850	1·53541	1·54641	148
18·9	1·42416	1·42477	1·42713	1·42978	1·43316	1·43816	149
23·0	1·44446	1·44507	1·44826	1·45183	1·45628	1·46330 [3])	150
23·0	1·45625	1·45680	1·46039	1·46420	1·46906	1·47665	151
21·9	1·45397	1·45457	1·45810	1·46176	1·46648	1·47395	152
18·1	1·39921	1·39950	1·40180	1·40420	1·40708	1·41145	153
16·9	1·40765	1·40806	1·41028	1·41277	1·41571	1·42025	154
18·2	1·41431	1·41472	1·41704	1·41940	1·42235	1·42674	155
18·7	1·50086	1·50170 [4])	1·50666	1·51230		1·53164 [3])	156
17·5	1·50094	1·50185	1·50677	1·51241			
18·8	1·42973	1·43022	1·43257	1·43528	1·43861	1·44356	157
21·3	1·42280	1·42330	1·42586	1·42853	1·43196	1·43703	158
26·4	1·49091	1·49152	1·49540	1·49977	1·50526	1·51392	159
14·5	1·45625	1·45690	1·46038	1·46415	1·46899	1·47681	160
23·6	1·45232	1·45282	1·45631	1·46010	1·46494	1·47250	

[1]) Diese Ztschr. **21,** 385 (1886). [2]) **16,** 212 (1895). [3]) extrapoliert. [4]) interpoliert.

№	I.	II.	III. P	IV. d^{20}_4	V. d^t_4
161	Isobutylmethylnitramin	$C_5H_{12}O_2N_2$	132	1·0236	1·0211
162	Nitrosoäthylurethan	$C_5H_{10}O_3N_2$	146	1·0354	1·0314
163	*m*-Bromnitrobenzol	$C_6H_4BrO_2N$	202	1·7037	1·7036
164	Propylpropylidenamin	$C_6H_{13}N$	99	0·7579	0·7604
165	norm. Butylkarbaminsaures Methyl	$C_6H_{13}O_2N$	131	0·9722	0·9689
166	sek. Butylkarbaminsaures Methyl	$C_6H_{13}O_2N$	131	0·9700	0·9651
167	Isobutylkarbaminsaures Methyl	$C_6H_{13}O_2N$	131	0·9667	0·9651
168	Dimethyloxaminsaures Äthyl	$C_6H_{11}O_3N$	145	1·0760	1·0735
169	norm. Butenyläthylenamidin	$C_6H_{12}N_2$	112	0·9611	0·9641
170	Dimethylketazin	$C_6H_{12}N_2$	112	0·8426	0·8381
171	norm. Butylnitrokarbaminsaures Methyl	$C_6H_{12}O_4N_2$	176	1·1416	1·1396
172	sek. Butylnitrokarbaminsaures Methyl	$C_6H_{12}O_4N_2$	176	1·1281	1·1248
173	Isobutylnitrokarbanimsaures Methyl	$C_6H_{12}O_4N_2$	176	1·1365	1·1346
174	norm. Hexylnitramin	$C_6H_{14}O_2N_2$	146	1·0089	1·0037
175	Triformalmethylamin	$C_6H_{15}N_3$	129	0·9168	0·9178
176	Furylimidoäthyläther	$C_7H_9O_2N$	139	1·0760	1·0782
177	norm. Butylkarbaminsaures Äthyl	$C_7H_{15}O_2N$	145	0·9490	0·9434
178	sek. Butylkarbaminsaures Äthyl	$C_7H_{15}O_2N$	145	0·9464	0·9404
179	Isobutylkarbaminsaures Äthyl	$C_7H_{15}O_2N$	145	0·9453	0·9386
180	norm. Butylnitrokarbaminsaures Äthyl	$C_7H_{14}O_4N_2$	190	1·0992	1·0985
181	sek. Butylnitrokarbaminsaures Äthyl	$C_7H_{14}O_4N_2$	190	1·0875	1·0861
182	Isobutylnitrokarbaminsaures Äthyl	$C_7H_{14}O_4N_2$	190	1·0946	1·0941
183	γ-Koniceïn	$C_8H_{15}N$	125	0·8724	0·8740
184	Isokapronimidoäthyläther	$C_8H_{17}ON$	143	0·8554	0·8575
185	Chinoxalin	$C_8H_6N_2$	130		1·1334
186	Benzylmethylnitramin	$C_8H_{10}O_2N_2$	166	1·1763	1·1706
187	Äthylmethylketazin	$H_8H_{16}N_2$	140	0·8404	0·8338
188	Methylmethenylphenylenamidin	$C_8H_8N_2$	132	1·1254	1·1283
189	Isochinolin, synthet., Gabriel	C_9H_7N	129	1·0986	1·0965
	„ „ Pomeranz	„	„	1·0967	1·0967
190	norm. Hexylkarbaminsaures Äthyl	$C_9H_{19}O_2N$	173	0·9294	0·9226
191	Toluchinoxalin	$C_9H_8N_2$	144	1·1164	1·1180
192	Triformaläthylamin	$C_9H_{21}N_3$	171	0·8943	0·8941
193	Bz-1-Methylchinolin	$C_{10}H_9N$	143	1·0730	1·0722
194	Bz-2-Methylchinolin	$C_{10}H_9N$	143	1·0678	1·0670
195	Bz-3-Methylchinolin	$C_{10}H_9N$	143	1·0664	1·0634
196	Py-3-Methylchinolin (?)	$C_{10}H_9N$	143	1·0742	1·0709
197	α-Methylisochinolin	$C_{10}H_9N$	143	1·0768	1·0763
198	ν-Methyltetrahydrochinolin	$C_{10}H_{13}N$	147	1·0222	1·0191
199	Isoamylamylidenamin	$C_{10}H_{21}N$	155	0·7713	0·7724
200	Äthyläthenylphenylenamidin	$C_{10}H_{12}N_2$	160	1·0724	1·0726
201	Propylpropenylphenylenamidin, I	$C_{12}H_{16}N_2$	188	1·0415	1·0470
	„ II	„	„	1·0349	1·0341
202	Triformalpropylamin	$C_{12}H_{27}N_3$	213	0·8783	0·8795
203	β-Benzylaminoacetessigester	$C_{13}H_{17}O_2N$	219	1·0612	1·0596

VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	
t^0	Brechungsindices n bei der Temperatur t^0.						№
	Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ	
22·5	1·45197	1·45258	1·45607	1·45990	1·46473	1·47228	161
24·0	1·42355	1·42406	1·42682	1·43002	1·43405		162
20·1	1·58954	1·59084	1·59791	1·60620	1·61705	1·63429 [1])	163
17·5	1·40986	1·41032	1·41269	1·41542	1·41878	1·42380	164
23·3	1·42607	1·42647	1·42888	1·43134	1·43448	1·43906	165
24·9	1·42353	1·42380	1·42625	1·42873	1·43168	1·43616	166
21·6	1·42469	1·42509	1·42750	1·42999	1·43300	1·43765	167
22·5	1·43820	1·43880	1·44144	1·44449	1·44830	1·45389	168
17·0	1·48326	1·48383	1·48708	1·49068	1·49518	1·50206	169
24·5	1·44680	1·44746	1·45102	1·45498	1·46008	1·46805	170
22·0	1·44507	1·44561	1·44859	1·45186	1·45609	1·46249	171
23·3	1·43822	1·43879	1·44167	1·44494	1·44895	1·45532	172
21·9	1·44266	1·44315	1·44614	1·44943	1·45354	1·45996	173
25·2	1·45552	1·45610	1·45931	1·46289	1·46733	1·47410	174
19·0	1·45973	1·46039	1·46320	1·46641	1·47047	1·47653	175
17·8	1·48766	1·48842	1·49297	1·49809	1·50451	1·51508	176
25·6	1·42512	1·42552	1·42784	1·43037	1·43339	1·43784	177
26·0	1·42390	1·42430	1·42666	1·42915	1·43214	1·43652	178
26.7	1·42258	1·42302	1·42530	1·42786	1·43087	1·43534	179
20·7	1·44200	1·44256	1·44546	1·44863	1·45270	1·45887	180
21·4	1·43638	1·43685	1·43972	1·44290	1·44681	1·45287	181
20·5	1·43987	1·44043	1·44331	1·44648	1·45052	1·45683	182
18·4	1·45752	1·45808	1·46068	1·46354	1·46707	1·47251	183
17·9	1·41729	1·41766	1·41996	1·42241	1·42526	1·42957	184
48·0	1·61254	1·61428	1·62311	1·63399	1·64858	1·67341	185
25·7	1·54527	1·54621	1·55150	1·55758	1·56531	1·57750	186
26·6	1·44763	1·44826	1·45160	1·45529	1·46000	1·46717	187
17·1	1·59332	1·59454	1·60133	1·60907	1·61906	1·63498	188
22·1	1·61246	1·61386	1·62201	1·63152	1·64389	1·66415	189
20·0	1·61167	1·61306 [2])	1·62124	1·63064		1·66312 [1])	
26·8	1·43135	1·43176	1·43412	1·43670	1·43966	1·44416	190
18·4	1·61054	1·61205	1·62112	1·63187	1·64639	1·67196	191
20·2	1·45709	1·45758	1·46044	1·46347	1·46716	1·47287	192
20·8	1·60671	1·60810	1·61616	1·62544	1·63773	1·65765	193
20·8	1·60537	1·60676	1·61486	1·62426	1·63657	1·65677	194
23·0	1·60466	1·60608	1·61410	1·62352	1·63584	1·65607	195
23·3	1·59785	1·59919	1·60695	1·61586	1·62756	1·64664 [1])	196
20·5	1·60043	1·60173	1·60946	1·61838	1·63009	1·64914 [1])	197
23·1	1·57244	1·57354	1·58015	1·58783	1·59789	1·61213	198
18·9	1·42289	1·42325	1·42576	1·42850	1·43177	1·43676	199
19·8	1·57305	1·57420	1·58023	1·58716	1·59622	1·61054	200
14·5	1·56512	1·56609	1·57182 [1])	1·57842	1·58681	1·60018 [1])	201
20·8	1·55607	1·55712	1·56255	1·56880	1·57687	1·58971	
18·8	1·45654	1·45712	1·45974	1·46265	1·46630	1·47171	202
21·6	1·55013	1·55119	1·55786	1·56541	1·57546	1·59273 [1])	203

[2]) interpoliert [1]) extrapoliert

Tafel IV.

№	I.	II.
133	Salpetersäure, I	HO_3N
	„ II	„
134	Hydrazin	H_4N_2
135	Methylnitramin	$CH_4O_2N_2$
136	Isocyantetrabromid	$C_2Br_4N_2$
137	as. Dimethylhydrazin	$C_2H_8N_2$
138	Dimethylnitramin	$C_2H_6O_2N_2$
139	Dimethylformanid	C_3H_7ON
140	Dimethylchlorformamid	C_3H_6ClON
141	Äthylmethylnitramin	$C_3H_8O_2N_2$
142	Thiophen	C_4H_4S
143	Äthylsulfid	$C_4H_{10}S$
144	Acetimidoäthyläther	C_4H_9ON
145	Dimethylacetamid	C_4H_9ON
146	Tertiärbutylamin	$C_4H_{11}N$
147	Pyrazin	$C_4H_4N_2$
	„	„
148	Pyridazin	$C_4H_4N_2$
149	Dimethylfurazan	$C_4H_6ON_2$
150	Methylnitrokarbaminsaures Äthyl	$C_4H_8O_4N_2$
151	norm. Butylnitramin	$C_4H_{10}O_2N_2$
152	sek. Butylnitramin	$C_4H_{10}O_2N_2$
153	norm. Butylmethylamin	$C_5H_{13}N$
154	Propionimidoäthyläther	$C_5H_{11}ON$
155	Imidokohlensäureäthyläther	$C_5H_{11}O_2N$
156	Methylpyrazin	$C_5H_6N_2$
	„	„
157	Äthylmethylfurazan	$C_5H_8ON_2$
158	as. norm. Butylmethylhydrazin	$C_5H_{14}N_2$
159	Nitropiperidin	$C_5H_{10}O_2N_2$
160	norm. Butylmethylnitramin, I	$C_5H_{12}O_2N_2$
	„ II	„
161	Isobutylmethylnitramin	$C_5H_{12}O_2N_2$
162	Nitrosoäthylurethan	$C_5H_{10}O_3N_2$
163	*m*-Bromnitrobenzol	$C_6H_4BrO_2N$
164	Propylpropylidenamin	$C_6H_{13}N$
165	norm. Butylkarbaminsaures Methyl	$C_6H_{13}O_2N$
166	sek. Butylkarbaminsaures Methyl	$C_6H_{13}O_2N$
167	Isobutylkarbaminsaures Methyl	$C_6H_{13}O_2N$
168	Dimethyloxaminsaures Äthyl	$C_6H_{11}O_3N$
169	norm. Butenyläthylenamidin (Propylglyoxalidin)	$C_6H_{12}N_2$
170	Dimethylketazin	$C_6H_{12}N_2$
171	norm. Butylnitrokarbaminsaures Methyl	$C_6H_{12}O_4N_2$

Homogene Flüssigkeiten.

III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	
t^{0}	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\, d_4^t} = \mathfrak{N}$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d_4^t} = \mathfrak{M}$			№
	$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
18·5	0·1578	0·1588	0·0054	9·941	10·003	0·338	133
16·4	0·1579	0·1589	0·0054	9·947	10·009	0·340	
22·3	0·2756	0·2771	0·0083	8·818	8·867	0·266	134
48·6	0·2191	0·2210	0·0101 [1]	16·66	16·79	0·76 [1]	135
55·0	0·1343	0·1355	0·0074 [1]	49·96	50·42	2·76 [1]	136
22·3	0·3097	0·3114	0·0100	18·58	18·68	0·60	137
72·3	0·2388 [2]	0·2406	0·0106 [1]	21·49 [2]	21·65	0·95	138
22·4	0·2704	0·2721	0·0089	19·74	19·86	0·65	139
22·1	0·2301	0·2314	0·0072	24·74	24·88	0·77	140
19·2	0·2465	0·2483	0·0103	25·63	25·82	1·07	141
18·5	0·2874	0·2896	0·0128	24·14	24·33	1·08	142
20·5	0·3150	0·3168	0·0097	28·35	28·51	0·88	143
18·8	0·2785	0·2799	0·0073	24·23	24·35	0·64	144
22·5	0·2770	0·2785	0·0085	24·10	24·23	0·74	145
18·0	0·3299	0·3315	0·0088	24·08	24·20	0·64	146
60·9	0·2806 [2]	0·2830	0·0144 [1]	22·45 [2]	22·64	1·15 [1]	147
66·1	0·2820 [2]	0·2844	0·0143 [1]	22·56 [2]	22·76	1·14 [1]	
23·5	0·2748	0·2769	0·0123	21·98	22·15	0·99	148
18·9	0·2435	0·2447	0·0067	23·86	23·98	0·66	149
23·0	0·2166	0·2180	0·0077 [1]	32·06	32·26	1·13 [1]	150
23·0	0·2573	0·2591	0·0096	30·37	30·57	1·13	151
21.9	0·2566	0·2583	0·0094	30·28	30·48	1·10	152
18·1	0·3289	0·3306	0·0086	28·61	28·76	0·76	153
16·9	0.2834	0·2847	0·0074	28·62	28·76	0·75	154
18·2	0·2597	0·2610	0·0066	30·38	30·53	0·77	155
18·7	0·2863 [2]	0·2887	0·0143 [1]	26·91 [2]	27·14	1·35 [1]	156
17·5	0·2860	0·2883		26·88	27·10		
18·8	0·2539	0·2551	0·0068	28·43	28·57	0·77	157
21·3	0·3169	0·3186	0·0090	32·32	32·50	0·92	158
26·4	0·2517	0·2533	0·0096	32·71	32·93	1·26	159
14·5	0·2638	0·2655	0·0098	34·82	35·05	1·30	160
23·6	0·2641	0·2658	0·0098	34·86	35·09	1·30	
22·5	0·2645	0·2663	0·0099	34·91	35·14	1·31	161
24·0	0·2474	0·2488	-	36·12	36·33		162
20·1	0·1983	0·2003	0·0117 [1]	40·06	40·45	2·36 [1]	163
17·5	0·3260	0·3277	0·0094	32·28	32·44	0·93	164
23·3	0·2647	0·2660	0·0068	34·67	34·85	0·90	165
24·9	0·2643	0·2656	0·0067	34·62	34·80	0·88	166
21·6	0·2650	0·2663	0·0068	34·71	34·89	0·90	167
22·5	0·2449	0·2462	0·0073	35·51	35·70	1·06	168
17·0	0·2967	0·2984	0·0094	33·23	33·42	1·06	169
24·5	0·3191	0·3213	0·0126	35·74	35·98	1·41	170
22·0	0·2338	0·2352	0·0077	41·15	41·39	1·35	171

[2]) interpoliert. [1]) extrapoliert.

№	I.	II.
172	sek. Butylnitrokarbaminsaures Methyl	$C_6H_{12}O_4N_2$
173	Isobutylnitrokarbaminsaures Methyl	$C_6H_{12}O_4N_2$
174	norm. Hexylnitramin	$C_6H_{14}O_2N_2$
175	Triformalmethylamin	$C_6H_{15}N_3$
176	Furylimidoäthyläther	$C_7H_9O_2N$
177	norm. Butylkarbaminsaures Äthyl	$C_7H_{15}O_2N$
178	sek. Butylkarbaminsaures Äthyl	$C_7H_{15}O_2N$
179	Isobutylkarbaminsaures Äthyl	$C_7H_{15}O_2N$
180	norm. Butylnitrokarbaminsaures Äthyl	$C_7H_{14}O_4N_2$
181	sek. Butylnitrokarbaminsaures Äthyl	$C_7H_{14}O_4N_2$
182	Isobutylnitrokarbaminsaures Äthyl	$C_7H_{14}O_4N_2$
183	γ-Koniceïn	$C_8H_{15}N$
184	Isokapronimidoäthyläther	$C_8H_{17}ON$
185	Chinoxalin	$C_8H_6N_2$
186	Benzylmethylnitramin	$C_8H_{10}O_2N_2$
187	Äthylmethylketazin	$C_8H_{16}N_2$
188	Methylmethenylphenylenamidin (Methylaldehydin)	$C_8H_8N_2$
189	Isochinolin, synthetisch, Gabriel	C_9H_7N
	„ „ Pomeranz	„
190	norm. Hexylkarbaminsaures Äthyl	$C_9H_{19}O_2N$
191	Toluchinoxalin	$C_9H_8N_2$
192	Triformaläthylamin	$C_9H_{21}N_3$
193	*Bz*-1-Methylchinolin (*o*-Toluchinolin)	$C_{10}H_9N$
194	*Bz*-2-Methylchinolin (*m*-Toluchinolin)	$C_{10}H_9N$
195	*Bz*-3-Methylchinolin (*p*-Toluchinolin)	$C_{10}H_9N$
196	*Py*-3-Methylchinolin (γ-Methylchinolin) (?)	$C_{10}H_9N$
197	α-Methylisochinolin	$C_{10}H_9N$
198	ν-Methyltetrahydrochinolin (Kairolin)	$C_{10}H_{13}N$
199	Isoamylidenamin	$C_{10}H_{21}N$
200	Äthyläthenylphenylenamidin (Acetaldehydin)	$C_{10}H_{12}N_2$
201	Propylpropenylphenylenamidin (Propionaldehydin), I	$C_{12}H_{16}N_2$
	„ „ II	„
202	Triformalpropylamin	$C_{12}H_{27}N_3$
203	β-Benzylaminoacetessigester	$C_{13}H_{17}O_2N$

Lösungen.

Die mir für die gesteckten Ziele interessant erschienenen Verbindungen, deren hoher Schmelzpunkt eine Messung im geschmolzenen Zustande erschwert hätte, wurden in Lösung bestimmt. In einigen Fällen wurden zur Kontrolle auch homogen-flüssig bearbeitete Körper in Lösungen gemessen, wobei sich eine befriedigende Übereinstimmung ergab. Im Beginne der vorliegenden Untersuchungen war mir der bei manchen

III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	
	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d_4^t} = \mathfrak{N}$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d_4^t} = \mathfrak{M}$			
t^0	$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	№
23·3	0·2338	0·2351	0·0076	41·14	41·38	1·34	172
21·9	0·2337	0·2351	0·0077	41·14	41·38	1·34	173
25·2	0·2709	0·2725	0·0092	39·55	39·79	1·34	174
19·0	0·2986	0·3002	0·0090	38·52	38·72	1·16	175
17·8	0·2674	0·2695	0·0123	37·17	37·46	1·71	176
25·6	0·2713	0·2726	0·0069	39·34	39·53	0·99	177
26·0	0·2715	0·2728	0·0068	39·37	39·56	0·99	178
26·7	0·2713	0·2726	0·0069	39·34	39·52	1·00	179
20·7	0·2411	0·2425	0·0077	45·82	46·08	1·45	180
21·4	0·2411	0·2425	0·0077	45·82	46·08	1·45	181
20·5	0·2411	0·2425	0·0077	45·81	46·07	1·47	182
18·4	0·3123	0·3138	0·0084	39·03	39·22	1·06	183
17·9	0·2937	0·2951	0·0073	41·99	42·20	1·05	184
48·0	0·3076	0·3112	0·0233	39·99	40·45	3·03	185
25·7	0·2706	0·2728	0·0127	44·92	45·28	2·11	186
26·6	0·3212	0·3233	0·0117	44·97	45·26	1·63	187
17·1	0·3010	0·3037	0·0163	39·73	40·09	2·16	188
22·1	0·3178	0·3212	0·0205	41·00	41·43	2·65	189
20·0	0·3174 [2]	0·3208	0·0205 [1]	40·95 [2]	41·38	2·63 [1]	
26·8	0·2810	0·2823	0·0070	48·61	48·84	1·22	190
18·4	0·3110	0·3146	0·0239	44·78	45·31	3·44	191
20·2	0·3049	0·3066	0·0088	52·14	52·44	1·50	192
20·8	0·3225	0·3260	0·0208	46·12	46·62	2·98	193
20·8	0·3235	0·3270	0·0212	46·27	46·77	3·02	194
23·0	0·3243	0·3278	0·0212	46·38	46·88	3·03	195
23·3	0·3191	0·3224	0·0201	45·63	46·11	2·88	196
20·5	0·3186	0·3219	0·0199	45·56	46·03	2·85	197
23·1	0·3236	0·3266	0·0176	47·57	48·02	2·58	198
18·9	0·3298	0·3316	0·0092	51·13	51·39	1·42	199
19·8	0·3077	0·3104	0·0158	49·24	49·66	2·52	200
14·5	0·3116	0·3142	0·0152 [1]	58·58	59·07	2·86 [1]	201
20·8	0·3114	0·3139	0·0148	58·54	59·01	2·79	
18·8	0·3097	0·3113	0·0085	65·97	66·30	1·80	202
21·6	0·3012	0·3042	0·0185 [1]	65·96	66·62	4·05	203

[2]) interpoliert. [1]) extrapoliert.

Körpern auftretende sehr grosse Einfluss der Natur der Solventien noch unbekannt. Er wurde erst später bemerkt [1]), und daher ist die Mehrzahl der hier erwähnten Körper nur in einem Lösungsmittel bestimmt worden. Ungeachtet dessen werden diese Beobachtungen von Nutzen sein können.

[1]) J. W. Brühl, Diese Zeitschrift **21**, 385 (1896).

Es wurden Lösungen von nachstehenden Substanzen untersucht:

204. Isocyantetrabromid, $C_2Br_4N_2 = Br_2C{=}N.N{=}CBr_2$.

Das unter Nr. 136 angeführte und charakterisierte Präparat wurde auch in einer Lösung in 96-prozentigem Alkohol untersucht, enthaltend 31·87 % Isocyantetrabromid. Die Ergebnisse an der geschmolzenen Substanz, bei 55°, und an der gelösten, bei 19·6°, zeigten eine nahe Übereinstimmung.

205. Nitrourethan, $C_3H_6O_4N_2 = C_2H_5O.CO.NHNO_2$.

Das mir von Herrn Joh. Thiele übersandte Präparat, schöne, farblose Krystalle, Smp. 66°, wurde in einer alkoholischen Lösung, enthaltend 49·587 % des Urethans, untersucht.

206. Pyrazin, $C_4H_4N_2 =$ [Sechsring mit N in 1,4-Stellung].

Das unter Nr. 147 erwähnte Präparat, welches in geschmolzenem Zustande bei 60·9° und 66·1° gemessen war, wurde auch in alkoholischer Lösung, 43·46-prozentig, bei 18·2° bestimmt. Die Übereinstimmung war eine vorzügliche.

207. Äthenyläthylenamidin (Methylglyoxalidin, Lysidin),

$$C_4H_8N_2 = \begin{matrix} CH_2-NH \\ | \\ CH_2-N \end{matrix} \!\!> C.CH_3.$$

Das von Herrn Ladenburg dargestellte Präparat[1]), eine weisse, ausserordentlich hygroskopische Krystallmasse, wurde mehrfach in vacuo über geschmolzenem Natriumhydroxyd im Wasserstoffstrome destilliert. Sdp. ca. 120° bei 65 mm Druck. Der bei 105° schmelzende Körper ist nicht im unterkühlten Zustande zu erhalten. Er wurde in 27·75prozentiger alkoholischer Lösung untersucht. Die Resultate zeigten eine befriedigende Übereinstimmung mit den bei flüssigen Homologen gewonnenen Ergebnissen.

208. Chlorimidokohlensäureäther, $C_5H_{10}ClO_2N = (C_2H_5O)_2C{=}NCl$.

Von Herrn Hantzsch frisch bereitet. Farblose Krystalle von eigentümlichem, an Jodoform erinnerndem Geruch, Smp. 40° (Hantzsch). Wurde sofort nach Eintreffen untersucht, gelöst in absolutem Äther.

209. Bromimidokohlensäureäther, $C_5H_{10}BrO_2N = (C_2H_5O)_2C{=}NBr$.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2952 (1894).

Ebenfalls von Herrn Hantzsch frisch bereitet[1]). Krystalle, die bei der Absendung weiss, beim Eintreffen (nach ca. 12 Stunden) schon etwas gelblich gefärbt waren, von starkem, jodoformartigem Geruch. Smp. 41° (Hantzsch). Wurde unmittelbar nach der Ankunft untersucht, in ätherischer Lösung.

210. Nitrosobenzol, C_6H_5ON = (Benzolring mit NO) oder (Benzolring mit N–O-Brücke).

Herr Gattermann hatte die Freundlichkeit diese Verbindung für mich darzustellen, aus Phenylhydroxylamin, nach Bamberger. Das hell gelblich gefärbte Krystallpulver besass einen scharfen, an Nitrobenzol deutlich erinnernden Geruch (von welchem Körper es möglicher Weise kleine, durch Oxydation entstandene Mengen enthalten haben mochte). Es zeigte den Smp. 66·5°. In 96prozentigem Alkohol ist es mit viel hellerer grüner Farbe löslich, als in Benzol bei gleicher Konzentration. Es wurden drei Lösungen untersucht:

I. Eine übersättigte alkoholische, enthaltend 53·10 % Nitrosoverbindung. Sie ist noch durchsichtig für Natriumlicht und alle kürzeren Wellen, das rote Spektrum wird dagegen vollkommen absorbiert. Der Brechungsindex für die rote Linie H_α wurde extrapoliert. Die Beobachtungen, durch leicht erfolgende Krystallabscheidung in dieser übersättigten Lösung erschwert, mögen deshalb etwas weniger genau sein.

II. Die aus Alkohol nochmals umkrystallisierte Substanz, kleine, quadratische Tafeln, schwach hellgelb gefärbt, zeigte nun den Smp. 68°. Es wurde eine 21·83prozentige Lösung in Benzol untersucht, welche nur die grünen Strahlen (Tl und H_β) hindurchliess.

III. Das Präparat II wurde in 12·08prozentiger Benzollösung gemessen. Dieselbe absorbierte nur das rote Licht. Der Brechungsindex für H_α wurde extrapoliert.

Die Lösungen II und III ergaben eine ausgezeichnete Übereinstimmung, während dagegen die alkoholische Lösung I beträchtliche Abweichungen in dem Refraktions- und enorme im Dispersionsvermögen aufwies. Die Hauptursache ist jedenfalls in dem Einfluss des Alkohols als Medium zu suchen, da das Dispersionsvermögen desselben von demjenigen des Nitrosobenzols ausserordentlich verschieden ist. Das geeignetere Lösungsmittel ist daher im vorliegenden Falle das Benzol, und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2470 (1895).

die aus benzolischen Lösungen ableitbaren spektrometrischen Konstanten werden sich denen des homogenen, flüssigen Nitrosobenzols mehr nähern[1]).

211. β-Phenylhydroxylamin, $C_6H_7ON = C_6H_5NH.OH$.

Von Herrn Gattermann nach dem Verfahren von Wohl frisch dargestellt und dann von mir sofort in Untersuchung genommen. Schneeweisse Krystallmasse, Smp. unscharf ca. 79° (nach Wohl 81—82°, nach Bamberger 80—81°). Zu den Messungen wurde eine alkoholische Lösung benutzt, welche frisch bereitet weingelb gefärbt war, aber sehr rasch nachdunkelte. Aus der binnen wenigen Stunden tief braunen Flüssigkeit schied sich beim Verdunsten nichts krystallinisches mehr aus, Beweis von der grossen Unbeständigkeit solcher Phenylhydroxylaminlösungen an der Luft.

212. Tetramethyläthylennitrosochlorid, $C_6H_{12}ClON = (CH_3)_2C(NO) - CCl(CH_3)_2$.

Von Herrn Joh. Thiele frisch bereitet und sofort nach dem Eintreffen in Untersuchung genommen. Kleine tiefblaue Krystalle. Zersetzte sich beim Erhitzen im Kapillarrohr schon einige Grade unterhalb des angegebenen Smp. 121°. Es wurden zwei Lösungen in Alkohol gemessen.

I. Eine 23·748 % der Substanz in statu quo enthaltende. Die Lösung war tief blau gefärbt und liess violettes und blaues Licht gut, Thalliumlicht aber nur noch eben unterscheidbar hindurch.

II. Zur Reinigung der leicht zersetzlichen Verbindung wurde die alkoholische Lösung bei —20° ausgefroren, mit Alkohol von gleicher Temperatur auf dem Filter ausgewaschen und zwischen Thon abgepresst. Der Rückstand wurde hierauf nochmals in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und zwischen Thon möglichst scharf abgepresst. Das resultierende blaue Krystallpulver (welches noch Spuren von Feuchtigkeit enthalten haben mochte) wurde alsdann in 19·325prozentiger alkoholischer Lösung gemessen. Diese Lösung war noch tiefer blau gefärbt als die erste und liess grünes Licht gar nicht mehr hindurch.

Die beiden Lösungen ergaben in anbetracht der Zersetzlichkeit des Körpers befriedigend übereinstimmende Messungsresultate.

213. Diazobenzolsäure (Phenylnitramin), $C_6H_6O_2N_2 = C_6H_5NH.NO_2$ (?).

Das von Herrn E. Bamberger eingesandte, frisch dargestellte Präparat wurde unter Zusatz von Blutkohle zweimal aus kochendem Ligroïn umkrystallisiert. Die Krystallisation aus der heissen Lösung

[1]) Vergl. diese Zeitschr. 21, 393 ff. (1896).

wurde in vacuo im raschen Wasserstoffstrome bewerkstelligt und so farblose Blättchen, welche bei 46° schmolzen, erhalten. Zu den Messungen wurde eine 16·14prozentige alkoholische Lösung benutzt, welche sich sehr rasch bräunte, aus der aber das Gelöste wieder abscheidbar war. Das violette Licht wurde nicht durchgelassen, der Brechungsindex für H_γ daher extrapoliert.

214. *p*-Bromdiazobenzolsäure (*p*-Bromphenylnitramin), $C_6H_5BrO_2N_2 = BrC_6H_4.NH.NO_2$ (?).

Das von Herrn E. Bamberger dargestellte Präparat, bräunliche Nädelchen, Smp. 101°, wurde vor der Benutzung nochmals aus kochendem Ligroïn umkrystallisiert und so silbergrau erhalten. Die zu den Messungen bereitete, 30·079prozentige alkoholische Lösung besass die Farbe der Chromsäure. Alle jenseits der Natriumlinie nach dem Violetten gelegenen Strahlen wurden ausgelöscht.

215. *o*-Nitrodiazobenzolsäure (*o*-Nitrophenylnitramin), $C_6H_5O_4N_3 = (NO_2)C_6H_4.NH.NO_2$ (?).

Von Herrn E. Bamberger als rein bezeichnet. Gelbes Pulver, Smp. 65·5°. Eine alkoholische Lösung wurde untersucht, deren Färbung und Absorptionsverhältnisse den unter No. 214 erwähnten glichen.

216. *m*-Nitrodiazobenzolsäure (*m*-Nitrophenylnitramin), $C_6H_5O_4N_3 = (NO_2)C_6H_4.NH.NO_2$ (?).

Von Herrn Bamberger; rein, Smp. 92·5°. Im festen Zustande schwach gelblich, in Alkohol gelöst, chromrot.

217. *p*-Nitrodiazobenzolsäure (*p*-Nitrophenylnitramin), $C_6H_5O_4N_3 = (NO_2)C_6H_4.NH.NO_2$ (?).

Das von Herrn Bamberger übersandte Präparat wurde aus kochendem Benzol umkrystallisiert und zeigte alsdann den Smp. 110—111°. Kleine gelbe Prismen, alkoholische Lösung wie Chromsäure gefärbt. Die Messungsergebnisse wichen erheblich von den beiden Isomeren ab.

218. *p*-Nitrodiazobenzolmethyläther, $C_7H_7O_3N_3 = (NO_2)C_6H_4.N_2OCH_3$.

Von Herrn Bamberger frisch bereitet und unmittelbar nach Eintreffen untersucht. Die unbeständige Verbindung hatte sich noch nicht verändert, wie der bei 77° gefundene Erweichungspunkt und Schmelzpunkt 81°, mit den Angaben des Herrn Bamberger übereinstimmend, zeigte. Die gelblich gefärbte, nadlig krystallisierte Substanz wurde in fünf Lösungen untersucht, welche alle mehr oder weniger tief braunrot gefärbt waren und die violetten, zum Teil auch die blauen Lichtstrahlen verschluckten.

I. Lösung in Benzol, 18·987 % enthaltend.

II. Die vorige, mit Benzol auf 7·929 % verdünnt.

III. Lösung in Schwefelkohlenstoff, 3·256 % enthaltend.

IV. Lösung in Aceton, tiefbraun, 24·505 %.

V. Die vorige, mit Aceton auf 9·552 % verdünnt.

Die beiden Benzollösungen lieferten untereinander gut übereinstimmende Zahlen, ebenso die beiden Acetonlösungen. Hingegen zeigten sich bedeutende Abweichungen zwischen den Lösungen in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton. Das am schwächsten dispergierende Aceton ergab die höchsten Zahlenwerte, der dispergenteste Schwefelkohlenstoff die niedrigsten. Die Lösungen in Benzol, dessen Dispersion in der Mitte liegt, lieferten auch mittlere Werte. Es ist dies eine weitere Bestätigung meiner früheren Befunde[1]).

219. *p*-Nitrobenylnitramin, $C_7H_7O_4N_3 = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.NO_2$ oder $NO_2.C_6H_4.CH_2.N{-}N.OH$ (mit Brücke über O) oder $NO_2.C_6H_4.CH_2.N{=}N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown OH}$

oder $NO_2.C_6H_4.CH_2.N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO}{\diagdown OH}$ [2]).

Von Herrn Hantzsch aus Benzylurethan dargestellt. Farblose Kryställchen. Es wurde eine Lösung in Essigäther untersucht.

220. *α-p*-Nitrobenzylnitramin (*N*-)methyläther, $C_8H_9O_4N_3 = NO_2.C_6H_4.CH_2.N_2(CH_3)O_2 = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(CH_3).NO_2$.

Von Herrn Hantzsch dargestellt aus dem vorigen Nitramin. Identisch mit Franchimonts *p*-Nitrobenzylmethylnitramin, aus Methylnitraminkalium und *p*-Nitrobenzylchlorid[3]). Schwach gelbliche Krystalle, Smp. 73—74°. Es wurden zwei Lösungen in Essigester untersucht:

I. Enthaltend 18·738 % gelöster Substanz.

II. Die vorige, verdünnt mit Essigester auf 4·924 %. Die beiden Lösungen ergaben befriedigende Übereinstimmung.

---

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 393 ff. (1896).

[2]) Eine der letzteren Formel entsprechende ist für das sogenannte Nitroso-*β*-Benzylhydroxylamin aufgestellt worden [R. Behrend, Lieb. Ann. **263**, 217 (1891)], nämlich $C_7H_7.N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO}{\diagdown OH}$, oder auch $C_7H_7.NH{-}O{-}NO$. Dieselben sind aber bisher ebensowenig sicher gestellt, als eine der oben für *p*-Nitrobenzylnitramin angegebenen.

[3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 246 (1895).

221. β-p-Nitrobenzylnitramin (O-)methyläther, $C_8H_9O_4N_3 =$

$NO_2.C_6H_4.CH_2.N—N—OCH_3$ (N—N bridged by O) oder $NO_2.C_6H_4.CH_2.N{=}N\langle {O \atop OCH_3}$ (?).

Von Herrn Hantzsch, isomer mit dem vorigen Stickstoffäther und ebenfalls aus dem Nitramin Nr. 219 dargestellt. Es wurden mir zwei Exemplare übersandt.

I. Farblose Nadeln, angegebener Smp. 115—116°. Zweierlei Lösungen hiervon wurden untersucht, und zwar:

Ia, in Essigester, 5·065 prozentig, nahezu gesättigt;

Ib, in Aceton, 5·024 prozentig.

II. Farblose, etwas derbere Nadeln, von einer zweiten Darstellung. Untersucht in einer Lösung in Essigester, 5·076 prozentig.

Alle drei Lösungen lieferten genügend übereinstimmende Resultate, namentlich die mit gleichem Medium, Ia und II.

222. p-Nitrobenzylisonitraminmethyläther (p-Nitrobenzylnitrosohydroxylaminmethyläther), $C_8H_9O_4N_3 =$

$NO_2.C_6H_4.CH_2.N(NO).OCH_3$ oder $NO_2.C_6H_4.CH_2.N—N—OCH_3$ (N—N bridged by O)

oder $NO_2.C_6H_4.CH_2.N\langle {CH_3 \atop O—NO}$.

Von Herrn Hantzsch dargestellt, aus dem Silbersalz des korrespondierenden Isonitramins mit Methyljodid. Schwach gelbliche Nadeln, Smp. 145—146°. Isomer oder stereomer mit Nr. 220 und 221. In Essigester ungenügend löslich, wurde der Körper in dem optisch nahestehenden Aceton gelöst gemessen. Zahlenwerte sehr nahe übereinstimmend mit denjenigen der entsprechenden Lösung Nr. 221, Ib.

223. α-Benzylaminoacetessigester, $C_{13}H_{17}O_2N =$

$CH_3.C = CH.CO_2C_2H_5$ (with $NH.CH_2.C_6H_5$ on C) oder $CH_3.C.CH_2.CO_2C_2H_5$ (with $\|N.CH_2.C_6H_5$ on C).

Der schon bei Nr. 203 beiläufig erwähnte, von Herrn Hantzsch aus Benzylamin und Acetessigester erhaltene Körper vom Smp. 80—81°. Er wurde in Essigesterlösung untersucht.

224. β-Benzylaminoacetessigester, $C_{13}H_{17}O_2N$.

Das unter Nr. 203 beschriebene, nach Hantzsch durch Erhitzen der vorigen α-Verbindung erhaltene Strukturisomere oder, wahrschein-

licher, Stereomere. Es wurde zum Vergleiche mit der α-Verbindung in gleich konzentrierter Essigesterlösung untersucht.

225. α-Dibenzylnitrosohydroxylamin, $C_{14}H_{14}O_2N_2 =$

$$C_6H_5.CH_2.N(NO).OCH_2.C_6H_5 \quad \text{oder} \quad C_6H_5.CH_2.\overset{\overset{O}{\frown}}{N-N}\!\!\underset{OCH_2.C_6H_5.}{|}$$

Von Herrn Hantzsch dargestellt, nach R. Behrend[1]) aus salzsaurem α-Dibenzylhydroxylamin, $C_6H_5.CH_2.NH.OCH_2.C_6H_5$, HCl und Natriumnitrit. Fast farblose Nädelchen, Smp. 77—78° (nach Behrend 73—74°). Die Lösung in Essigester, welche zur Untersuchung benutzt wurde, ist gelb gefärbt und absorbiert vollständig das violette Licht (H_γ).

226. β-Dibenzylnitrosohydroxylamin, $C_{14}H_{14}O_2N_2 =$

$$(C_6H_5.CH_2)_2N—O—NO \quad \text{oder} \quad C_6H_5.CH_2.\overset{\overset{O}{\frown}}{N-N}\!\!\underset{C_6H_5.CH_2O}{|}$$

oder $C_6H_5.CH_2.N(NO).OCH_2.C_6H_5$.

Von Herrn R. Behrend[2]) aus Nitroso-β-Benzylhydroxylamin, $C_6H_5.CH_2.NH—O—NO$ oder $C_6H_5.CH_2.N(NO).OH$, mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid dargestellt. Die Verbindung wurde mir durch Herrn Hantzsch übersandt. Farblose Blättchen, Smp. 58—59°. Die zur Untersuchung bereitete Essigesterlösung ist nur schwach gelblich und für violettes Licht noch durchlässig.

Die Übereinstimmung der spektrometrischen Werte von Nr. 225 und 226 macht die Annahme einer *Sättigungs*isomerie wenig wahrscheinlich und spricht zu gunsten von *Stellungs*isomerie oder von Stereomerie, wie die obigen Formeln andeuten. Ausser den oben willkürlich bezeichneten Syn- und Antiformen $R—\overset{\overset{O}{\frown}}{N—N}\underset{R.O}{|}$ und $R—\overset{\overset{O}{\frown}}{N—N}\underset{O.R}{|}$ wäre auch für die Nitrosoform Stereomerie in Bezug auf den Stickstoff denkbar, und zwar im Sinne von:

	NO			OC₇H₇ → see below

$$N\begin{cases} NO \\ OC_7H_7 \\ C_7H_7 \end{cases} \quad \text{und} \quad N\begin{cases} OC_7H_7 \\ C_7H_7 \\ NO \end{cases}$$ [3])

[1]) Lieb. Ann. **263**, 220 (1891). [2]) loc. cit. 218.

[3]) Man vergl. hierzu: W. v. Miller und Jos. Plöchl, Zur Stereochemie der Stickstoffverbindungen: Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1462 (1896).

227. Benzylaminobenzoylessigester, $C_{18}H_{19}O_2N =$

$$C_6H_5.\underset{\substack{|\\ NH.CH_2.C_6H_5}}{C}{=}CH.CO_2C_2H_5 \text{ oder } C_6H_5.\underset{\substack{\|\\ N.CH_2.C_6H_5}}{C}.CH_2.CO_2C_2H_5.$$

Von Herrn Hantzsch durch Kondensation von Benzoylessigester und Benzylamin erhalten. Es ist, im Gegensatz zu den entsprechenden Acetessigesterderivaten (Nr. 223 und 224), hier bisher nur eine Form beobachtet worden. Farblose Krystalle, Smp. 70—71°, in α-Bromnaphtalinlösung untersucht.

Tafel V, VI und VII.

Tafel V giebt die Brechungsindices, die Dichte und die Konzentration der untersuchten Lösungen, Tafel VI die aus den beobachteten Konstanten der Lösungen (Tafel V) und der Lösungsmittel (Tafel VII) berechneten spezifischen und molekularen Refraktionen und Dispersionen. Die Art dieser Berechnung war die bei meinen stereochemisch spektrischen Versuchen[1]) beschriebene.

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 393 (1896).

Tafel V.

№	I.	II.	III. P
204	Isocyantetrabromid	$C_2Br_4N_2$	372
205	Nitrourethan	$C_3H_6O_4N_2$	134
206	Pyrazin	$C_4H_4N_2$	80
207	Äthenyläthylenamidin (Lysidin)	$C_4H_8N_2$	84
208	Chlorimidokohlensäureäther	$C_5H_{10}ClO_2N$	151·5
209	Bromimidokohlensäureäther	$C_5H_{10}BrO_2N$	196
210	Nitrosobenzol, I	C_6H_5ON	107
	" "	"	"
	" II	"	"
	" III	"	"
	" "	"	"
211	β-Phenylhydroxylamin	C_6H_7ON	109
212	Tetramethyläthylennitrosochlorid, I	$C_6H_{12}ClON$	149·5
	" II	"	"
213	Diazobenzolsäure (Phenylnitramin)	$C_6H_6O_2N_2$	138
	" "	"	"
214	*p*-Bromdiazobenzolsäure (*p*-Bromphenylnitramin)	$C_6H_5BrO_2N_2$	217
215	*o*-Nitrodiazobenzolsäure (*o*-Nitrophenylnitramin)	$C_6H_5O_4N_3$	183
216	*m*-Nitrodiazobenzolsäure (*m*-Nitrophenylnitramin)	$C_6H_5O_4N_3$	183
217	*p*-Nitrodiazobenzolsäure (*p*-Nitrophenylnitramin)	$C_6H_5O_4N_3$	183
	" "	"	"
218	*p*-Nitrodiazobenzolmethyläther, I	$C_7H_7O_3N_3$	181
	" II	"	"
	" III	"	"
	" IV	"	"
	" V	"	"
219	*p*-Nitrobenzylnitramin	$C_7H_7O_4N_3$	197
220	α-*p*-Nitrobenzylnitramin(*N*-)methyläther, I	$C_8H_9O_4N_3$	211
	" " " II	"	"
221	β-*p*-Nitrobenzylnitramin(*O*-)methyläther, Ia	$C_8H_9O_4N_3$	211
	" " " Ib	"	"
	" " " II	"	"
222	*p*-Nitrobenzylisonitraminmethyläther	$C_8H_9O_4N_3$	211
223	α-Benzylaminoacetessigester	$C_{13}H_{17}O_2N$	219
224	β-Benzylaminoacetessigester	$C_{13}H_{17}O_2N$	219
	"	"	"
225	α-Dibenzylnitrosohydroxylamin	$C_{14}H_{14}O_2N_2$	242
226	β-Dibenzylnitrosohydroxylamin	$C_{14}H_{14}O_2N_2$	242
227	Benzylaminobenzoylessigester	$C_{18}H_{19}O_2N$	281

Lösungen.

IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	
Lösungsmittel	Gelöste Substanz in Prozenten	d_4^{20}	d_4^t	t^0	Brechungsindices n bei t^0			№
					H_α	Na	H_γ	
Alkohol	31·870	1·0452	1·04555	19·6	1·39701	1·39953	1·41048	204
Alkohol	49·587	1·0074	1·0040	23·4	1·39871	1·40107	1·41197	205
Alkohol	43·459	0·9081	0·9099	18·2	1·41730	1·42024	1·43444	206
Alkohol	27·745	0·8588	0·8574	21·4	1·39367	1·39587	1·40562	207
Äther	35·463	0·8313	0·8341	17·2	1·38056	1·38261	1·39142	208
Äther	34·195	0·8737	0·8763	17·4	1·38105	1·38312	1·39241	209
Alkohol	53·104	0·8324	0·8320	20·4	1·37759 [1]	1·38000	1·39114	210
"	"	"	"	"		Tl 1·38268	H_β 1·38593	
Benzol	21·831	0·9174	0·9169	20·5		Tl 1·51742	H_β 1·52542	
"	12·079	0·8990	0·8969	22·1	1·49964 [1]	1·50489	1·52997	
"	"	"	"	"		Tl 1·51089	H_β 1·51817	
Alkohol	29·907	0·8936	0·8922	21·4	1·41538	1·41830	1·43105	211
Alkohol	23·748	0·8534	0·8476	25·8	Tl 1·37732	H_β 1·37966	1·38324	212
Alkohol	19·325	0·8434	0·8408	22·6		H_β 1·37864	1·38226	
Alkohol	16·139	0·8621	0·8602	21·9	1·38800	1·39050	1·40203 [1]	213
"	"	"	"	"	Li 1·38758	Tl 1·39324	H_β 1·39664	
Alkohol	30·079	0·9681	0·9678	20·3	1·41008	1·41321		214
Alkohol	35·816	0·9726	0·9695	23·1	1·42107	1·42435		215
Alkohol	37·972	0·9864	0·9820	24·4	1·42865	1·43241		216
Alkohol	34·412	0·9676	0·9642	23·4	1·42959	1·43405		217
"	"	"	"	"			Li 1·42874	
Benzol	18·987	0·9356	0·9382	17·4	1·51064	1·51605	H_β 1·53023	218
Benzol	7·929	0·9018	0·9043	17·5	1·50332	1·50835	H_β 1·52108	
Schwefel-kohlenstoff	3·256	1·2638	1·2663	17·5	1·61819	1·62762	H_β 1·65246	
Aceton	24·505	0·8864	0·8892	17·2	1·40179	1·40525		
Aceton	9·552	0·8330	0·8342	18·8	1·37605	1·37849	H_β 1·38456	
Essigester	20·365	0·9802	0·9814	18·8	1·40561	1·40833	1·42069	219
Essigester	18·738	0·9651	0·9663	18·8	1·40091	1·40346	1·41526	220
"	4·924	0·9158	0·9179	17·85	1·37922	1·38130	1·39032	
Essigester	5·065	0·9148	0·9153	19·5	1·37821	1·38021	1·38923	221
Aceton	5·024	0·8181	0·8143	23·8	1·36523	1·36739	1·37651	
Essigester	5·076	0·9151	0·9163	18·8	1·37860	1·38062	1·38961	
Aceton	5·042	0·8186	0·8159	22·7	1·36606	1·36811	1·37732	222
Essigester	17·458	0·92555	0·9256	19·95	1·39930	1·40190	1·41397	223
Essigester	17·473	0·9255	0·9238	21·7	1·39825	1·40087	1·41288	224
"	"	"	"	"		H_β 1·40728		
Essigester	12·806	0·9269	0·9279	19·0	1·39220	1·39454		225
Essigester	12·622	0·9288	0·9302	18·6	1·39356	1·39575	1·40591	226
α-Bromnaphtalin	16·324	1·4037	1·4041	19·65	1·63679	1·64534	1·69028	227

[1] extrapoliert.

Tafel VI.

№	I.	II.	III. Lösungsmittel
204	Isocyantetrabromid	$C_2Br_4N_2$	Alkohol
205	Nitrourethan	$C_3H_6O_4N_2$	Alkohol
206	Pyrazin	$C_4H_4N_2$	Alkohol
207	Äthenyläthylenamidin (Lysidin)	$C_4H_8N_2$	Alkohol
208	Chlorimidokohlensäureäther	$C_5H_{10}ClO_2N$	Äther
209	Bromimidokohlensäureäther	$C_5H_{10}BrO_2N$	Äther
210	Nitrosobenzol, I	C_6H_5ON	Alkohol
	„ II	„	Benzol
	„ III	„	„
	„ „	„	„
211	β-Phenylhydroxylamin	C_6H_7ON	Alkohol
212	Tetramethyläthylennitrosochlorid, I	$C_6H_{12}ClON$	Alkohol
	„ II	„	Alkohol
213	Diazobenzolsäure (Phenylnitramin)	$C_6H_6O_2N_2$	Alkohol
214	*p*-Bromdiazobenzolsäure (*p*-Bromphenylnitramin)	$C_6H_5BrO_2N_2$	Alkohol
215	*o*-Nitrodiazobenzolsäure (*o*-Nitrophenylnitramin)	$C_6H_5O_4N_3$	Alkohol
216	*m*-Nitrodiazobenzolsäure (*m*-Nitrophenylnitramin)	$C_6H_5O_4N_3$	Alkohol
217	*p*-Nitrodiazobenzolsäure (*p*-Nitrophenylnitramin)	$C_6H_5O_4N_3$	Alkohol
218	*p*-Nitrodiazobenzolmethyläther, I	$C_7H_7O_3N_3$	Benzol
	„ II	„	Benzol
	„ III	„	Schwefelkohlenstoff
	„ IV	„	Aceton
	„ V	„	Aceton
219	*p*-Nitrobenzylnitramin	$C_7H_7O_4N_3$	Essigester
220	α-*p*-Nitrobenzylnitramin(*N*-)methyläther, I	$C_8H_9O_4N_3$	Essigester
	„ „ „ II	„	„
221	β-*p*-Nitrobenzylnitramin(*O*)-methyläther, Ia	$C_8H_9O_4N_3$	Essigester
	„ „ „ Ib	„	Aceton
	„ „ „ II	„	Essigester
222	*p*-Nitrobenzylisonitraminmethyläther	$C_8H_9O_4N_3$	Aceton

Gelöste **Körper.**

IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	
Gelöste Substanz in Prozenten	t^0	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d_4^t} = \mathfrak{N}$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d_4^t} = \mathfrak{M}$			№
		$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
31·870	19·6	0·1352	0·1366	0·0079	50·31	50·82	2·91	204
49·587	23·4	0·2061	0·2074	0·0077	27·62	27·80	1·03	205
43·459	18·2	0·2788	0·2811	0·0144	22·30	22·49	1·16	206
27·745	21·4	0·2891	0·2909	0·0101	24·29	24·43	0·84	207
35·463	17·2	0·2356	0·2368	0·0066	35·69	35·88	1·01	208
34·195	17·4	0·1948	0·1959	0·0066	38·18	38·40	1·29	209
53·104	20·4	0·2786[1])	0·2805	0·0109	29·81[1])	30·01	1·17	210
		$\mathfrak{N}_{Tl}$	$\mathfrak{N}_{H_\beta}$		$\mathfrak{M}_{Tl}$	$\mathfrak{M}_{H_\beta}$		
21·831	20·5	0·3003	0·3064		32·13	32·78		
12·079	22·1	0·2900[1])	0·2949	0·0289[1])	31·03[1])	31·55	3·09[1])	
		$\mathfrak{N}_{Tl}$	$\mathfrak{N}_{H_\beta}$		$\mathfrak{M}_{Tl}$	$\mathfrak{M}_{H_\beta}$		
„	„	0·3006	0·3065		32·16	32·79		
29·907	21·4	0·2951	0·2980	0·0158	32·17	32·48	1·72	211
		$\mathfrak{N}_{Tl}$	$\mathfrak{N}_{H_\beta}$	$\mathfrak{N}_{H_\gamma}$	$\mathfrak{M}_{Tl}$	$\mathfrak{M}_{H_\beta}$	$\mathfrak{M}_{H_\gamma}$	
23·748	25·8	0·2530	0·2540	0·2564	37·82	37·97	38·33	212
			$\mathfrak{N}_{H_\beta}$	$\mathfrak{N}_{H_\gamma}$		$\mathfrak{M}_{H_\beta}$	$\mathfrak{M}_{H_\gamma}$	
19·325	22·6		0·2563	0·2590		38·32	38·73	
16·139	21·9	0·2717	0·2750	0·0208[1])	37·50	37·95	2·87[1])	213
30·079	20·3	0·2124	0·2152		46·09	46·71		214
35·816	23·1	0·2379	0·2406		43·53	44·04		215
37·972	24·4	0·2419	0·2452		44·27	44·87		216
34·412	23·4	0·2541	0·2588		46·49	47·36		217
				$\mathfrak{N}_{H_\beta}$			$\mathfrak{M}_{H_\beta}$	
18·987	17·4	0·2603	0·2639	0·2742	47·12	47·76	49·64	218
				$\mathfrak{N}_{H_\beta}$			$\mathfrak{M}_{H_\beta}$	
7·929	17·5	0·2594	0·2632	0·2728	46·96	47·64	49·38	
				$\mathfrak{N}_{H_\beta}$			$\mathfrak{M}_{H_\beta}$	
3·256	17·5	0·2549	0·2589	0·2672	46·14	46·86	48·36	
24·505	17·2	0·2674	0·2717	$\mathfrak{N}_{H_\beta}$	48·39	49·17	$\mathfrak{M}_{H_\beta}$	
9·552	18·8	0·2688	0·2725	0·2837	48·66	49·32	51·35	
20·365	18·8	0·2429	0·2456	0·0165	47·84	48·39	3·26	219
18·738	18·8	0·2491	0·2516	0·0161	52·56	53·09	3·41	220
4·924	17·85	0·2518	0·2545	0·0169	53·13	53·69	3·56	
5·065	19·5	0·2541	0·2559	0·0162	53·61	53·99	3·42	221
5·024	23·8	0·2518	0·2548	0·0143	53·13	53·76	3·02	
5·076	18·8	0·2532	0·2549	0·0157	53·42	53·79	3·32	
5·042	22·7	0·2521	0·2537	0·0137	53·19	53·52	2·88	222

[1]) extrapoliert.

№	I.	II.	III. Lösungsmittel
223	α-Benzylaminacetessigester	$C_{13}H_{17}O_2N$	Essigester
224	β-Benzylaminacetessigester	$C_{13}H_{17}O_2N$	Essigester
	„	„	„
225	α-Dibenzylnitrosohydroxylamin	$C_{14}H_{14}O_2N_2$	Essigester
226	β-Dibenzylnitrosohydroxylamin	$C_{14}H_{14}O_2N_2$	Essigester
237	Benzylaminobenzoylessigester	$C_{18}H_{19}O_2N$	α-Bromnaphtalin

Tafel VII. Dichte und Brechungsindices

	Temperatur $t°$	Dichte d_4^t
Äthylalkohol, 96 %, käuflich	21·4	0·8052
Aceton, käuflich	19·9	0·8005
Essigester, käuflich	16·4	0·9028
Benzol, käuflich	21·6	0·8771
α-Bromnaphtalin, Kahlbaum	19·4	1·4868
Äther, über *Na* destilliert	17·1	0·7183
Schwefelkohlenstoff, rein	18·0	1·2661

Heidelberg, im Februar 1897.

IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	
Gelöste Substanz in Prozenten	t^0	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d_4^t} = \mathfrak{N}$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d_4^t} = \mathfrak{M}$			№
		$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
17·458	19·95	0·3070	0·3101	0·0199	67·22	67·90	4·37	223
17·473	21·7	0·3063	0·3095	0·0200	67·08	67·78	4·37	224
			$\mathfrak{N}_{H_\beta}$			$\mathfrak{M}_{H_\beta}$		
"	"		0·3180			69·65		
12·806	19·0	0·2898	0·2924		70·13	70·77		225
12·622	18·6	0·2916	0·2935	0·0146	70·56	71·02	3·54	226
16·324	19·65	0·3082	0·3114	0·0210	86·60	87·52	5·91	227

der angewandten Lösungsmittel.

Brechungsindices n bei der Temperatur t^0.

Li	H_α	*Na*	*Tl*	H_β	H_γ
	1·36107	1·36288			1·37052
1·35979	1·36010	1·36209	1·36410	1·36674	1·37064
1·37188	1·37224	1·37416	1·37615	1·37861	1·38222
1·49483	1·49573	1·50042	1·50565	1·51228	1·52231
1·64838	1·64995	1·65876	1·66902	1·68245	1·70433
1·35216	1·35246	1·35424	1·35616	1·35854	1·36189
1·61842	1·62011	1·62950	1·64035	1·65439	1·67665

Ueber die Anzahl der Ionen in einigen Kobalt-Ammoniakverbindungen.

Von

Emil Petersen.

Der Hauptzweck dieser Untersuchung war die Anzahl der Ionen zu bestimmen, womit einige Kobaltammoniaksalze, in welchen nach der chemischen Untersuchung einige der negativen Radikale in eigentümlicher Weise gebunden sind, indem sie abnorme analytische Reaktionen zeigen, in wässerigen Lösungen auftreten. Ausserdem erlauben die angestellten Versuche Schlüsse über die Molekulargrösse der Verbindungen zu ziehen, betreffs welcher entscheidende Versuche noch nicht vorliegen.

Zur Bestimmung der Anzahl von Ionen in Metallammoniakverbindungen haben Werner und Miolati[1]) eine Regel aufgestellt, nach welcher man die Anzahl der Ionen einfach nach der absoluten Grösse der molekularen Leitfähigkeit soll beurteilen können, indem diese mit jener steigt.

Die davon gezogenen Schlüsse enthalten jedenfalls eine Unbestimmtheit. Bekanntlich hängt die absolute Zahl der Ionen in der Lösung einer gegebenen Salzmenge von den äusseren Umständen, Konzentration und Temperatur, ab. Dass diese Umstände in polynären Elektrolyten, wie die meisten Metallammoniakverbindungen, auch die Anzahl der als Ionen beteiligten Radikale beeinflussen können, ist wohl ausser Zweifel; erleiden doch bekanntlich z. B. viele mehrbasischen Säuren bei wachsender Verdünnung eine stufenweise Dissociation. Dazu kommt noch, dass für viele Metallammoniakverbindungen, wie Werner und Miolati gezeigt haben, die Leitfähigkeit bei derselben Konzentration und Temperatur mit der Zeit sehr erheblich steigt, augenscheinlich unter zunehmender Ionisation der enthaltenen Radikale. Nun haben Werner und Miolati ihre Regel auf den Wert der Leitfähigkeit bei 25° und einer Konzentration von 1 g-Mol in 1000 Liter basiert. Gelten die Angaben über die Anzahl der Ionen für diese Temperatur und Kon-

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 35; **14**, 506; **21**, 225.

zentration? und nur für diese? Das werden sie wohl schwerlich annehmen können.

Abgesehen von dieser Unbestimmtheit lässt sich die erwähnte Regel auch kaum als theoretisch wahrscheinlich begründen, da sowohl der Unterschied in der Wanderungsgeschwindigkeit der verschiedenen Ionen, wie auch der verschiedene Dissociationsgrad sehr wohl bewirken können, dass Salze mit derselben Anzahl von Ionen sehr verschiedene Leitfähigkeit haben können und vice versa.

Indessen haben Werner und Miolati doch gefunden, dass die von ihnen aufgestellte Gruppierung nach der molekularen Leitfähigkeit in den meisten Fällen mit der zusammenfällt, welche nach der chemischen Untersuchung aufgestellt werden kann, wenn man annimmt, dass die in eigentümlicher Bindung enthaltenen Radikale, solche, die abnorme analytische Reaktionen geben, nicht als freie Ionen zugegen sind; doch sind hier mehrere Ausnahmen vorhanden.

Soll aber sichere Auskunft über die Anzahl der Ionen bei gegebener Konzentration und Temperatur in diesen komplizierten Verbindungen erhalten werden, ist es meiner Meinung nach notwendig, dass nicht nur die Leitfähigkeit, sondern auch der osmotische Druck, am besten mittels der Gefrierpunktserniedrigung, bestimmt wird, und zwar so genau als möglich unter denselben äusseren Umständen: Konzentration, Temperatur und verflossene Zeit, nach welcher die Auflösung vorgenommen worden ist, indem man das Molekulargewicht als bekannt — gleich dem normalen, aus der Formel berechneten — voraussetzt; gleichwie man ja umgekehrt zur Molekulargewichtsbestimmung sowohl die Leitfähigkeit (Dissociationsgrad) wie die Gefrierpunktserniedrigung und auch die Anzahl der als Ionen beteiligten Radikale kennen muss. Die Voraussetzung von normalem Molekulargewicht ist wohl zulässig, wenn nur unter diesen die aus der Gefrierpunktserniedrigung und die aus der Leitfähigkeit berechneten Werte des van't Hoffschen Koëffizienten i hinlänglich übereinstimmen, während man nicht ohne weiteres zur Molekulargewichtsbestimmung die Anzahl der Ionen zu der setzen kann, welche die theoretische Konstitutionsformel angiebt.

Dass die mittels gleichzeitiger Bestimmung der Leitfähigkeit und z. B. der Gefrierpunktserniedrigung festgestellte Anzahl von Ionen die zuverlässigste ist, wird man wohl zugeben müssen, wenn man bedenkt, dass es ja bekanntlich eben die Übereinstimmung zwischen den nach diesen verschiedenen Methoden bestimmten Werten des Koëffizienten i ist, welche die Grundlage für die Aufstellung der Ionentheorie selbst bildet[1].

[1] Diese Zeitschr. 1, 631.

Daher muss dieser Bestimmungsmethode eine ganz anders entscheidende Bedeutung zugeschrieben werden, als eine ohne theoretische Begründung aufgestellte empirische Regel wie die oben erwähnte.

Ich habe daher für die unten zu erwähnenden Kobaltammoniaksalze sowohl Gefrierpunktserniedrigung als Leitfähigkeit in wässeriger Lösung bestimmt, und zwar in folgender Weise.

Die fein gepulverte, genau abgewogene Menge des Salzes wurde in der abgemessenen Menge des Wassers von gewöhnlicher Temperatur durch Schütteln so schnell wie möglich gelöst; bei den schwerer löslichen Verbindungen kann das Lösen $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde dauern. Nach beendigtem Lösen wurde die Lösung sofort mittels Schnee und Eiswasser zu 0° abgekühlt und die Messungen sowohl der Leitfähigkeit wie des Gefrierpunktes gleichzeitig vorgenommen. Erstere wurde bis zu einer Verdünnung von 1g-Mol in 3200 Liter getrieben; der Gefrierpunkt des reinen Wassers wurde nach jeder Versuchsreihe bestimmt. Auf diese Weise sind die äusseren Umstände, unter welchen die beiden Arten von Bestimmungen ausgeführt worden sind, so genau wie möglich dieselben. — Ausserdem wurde für alle die untersuchten Verbindungen eine Reihe von Leitfähigkeitsbestimmungen bei 25° vorgenommen.

Die Leitfähigkeitsbestimmungsmethode war ganz die von Ostwald vorgeschlagene Form von Kohlrauschs bekanntem Verfahren. Die spezifische Leitfähigkeit des benutzten Wassers betrug $2{\cdot}7 \times 10^{-6}$ bei 25° und ca. 1×10^{-6} bei 0°; sie wurde auf gewöhnliche Weise als Korrektion in die Berechnung der Resultate eingeführt. Die weiter unten gegebenen Zahlen sind Mittelwerte von drei gut übereinstimmenden Messungen.

Zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung wurde Beckmanns Apparat[1]) benutzt; jede Bestimmung wurde mindestens einmal wiederholt.

Die untersuchten Präparate waren aus Herrn Prof. S. M. Jörgensens Sammlung genommen und sämtlich von ihm selbst dargestellt, worin eine hinreichende Garantie der Reinheit liegt. Es sei mir hier gestattet Herrn Prof. Jörgensen meinen herzlichsten Dank abzulegen für die Bereitwilligkeit, womit er seine Präparate zu meiner Verfügung gestellt hat.

Aus der gefundenen Gefrierpunktserniedrigung wurde die Molekulardepression berechnet und aus dieser mittels Division mit 18·7 der van't Hoffsche Koëffizient i. Derselbe wurde zugleich aus der Gleichung: $i = 1 + (k - 1)\alpha$ berechnet. Hier ist k die Anzahl der Ionen,

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 639.

in welcher das Molekel dissociiert ist; hier wurde die Zahl eingeführt, mit welcher nur die Übereinstimmung zwischen den beiden i-Werten vorhanden ist, so dass diese Übereinstimmung eben den gesuchten Wert von k ergiebt.

α ist der Dissociationsgrad, welcher bekanntlich gleich dem Verhältnis zwischen der molekularen Leitfähigkeit bei der betrachteten Verdünnung und dem Grenzwerte dieser ist. Für letzteren ist die molekulare Leitfähigkeit bei höchster gemessener Verdünnung — 1 g-Mol. in 3200 Liter — eingeführt. Dieser Wert hat — ausser den rein experimentellen — zwei Fehlerquellen: 1. es ist möglich, dass die Grenze der molekularen Leitfähigkeit bei dieser Verdünnung noch nicht gänzlich erreicht ist, so dass der Wert von α ein wenig zu hoch wird; und 2. wegen der in den meisten Fällen eintretenden Steigung der Leitfähigkeit mit der Zeit kann dieser zuletzt gemessene Wert ein wenig zu hoch sein und der daraus berechnete Wert von α zufolge dessen zu niedrig. Beide Fehler gehen also in der entgegengesetzten Richtung und sind jedenfalls zu klein, um den berechneten Wert von i aus der Gleichung $i = 1 + (k - 1)\alpha$ wesentlich zu beeinflussen.

Ich gebe unten die Resultate der Messungen.

Triamminsalze.

Dinitro-Triammin-Kobaltchlorid, $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_3.Cl$.

Dieses Salz bietet ein besonderes Interesse dar, weil es sich nach der Wernerschen Theorie als ein Nicht-Elektrolyt verhalten soll, während es nach den chemischen Untersuchungen von Jörgensen die Nitrogruppen am Metallatom, und nur das Chloratom am Ammin, d. h. nach der gewöhnlichen Annahme als Ion gebunden sein soll.

Für die Leitfähigkeit wurde gefunden (v ist Anzahl der Liter, worin 1 g-Mol. gelöst ist, μ_{0^0} die molekulare Leitfähigkeit bei 0°, μ_{25^0} dieselbe bei 25°):

v	μ_{0^0}	μ_{25^0}
50	52·0	94·1
100	53·7	98·6
200	54·6	100.7
400		105·1
800		115·7
1600	58·9	116·1
3200	62·0	

In einer anderen Versuchsreihe, die früher anderswo[1]) mitgeteilt

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **9**, 181.

worden ist, fand ich (die Lösung hatte hier etwas länger vor Anfang der Versuche gestanden):

v	μ_{25^0}	μ_{25^0} nach sechs Stunden
125	113·1	197·9
250	121·3	
500	127·5	
1000	138·7	
2000	159·1	

Diese Zahlen stimmen mit den von Werner und Miolati gefundenen[1]) überein. Die Verfasser glauben aus den bei 0° gefundenen niedrigen Werten schliessen zu können, dass das Chloratom anfänglich nicht als Ion fungiert. Dieser Schluss ist aber ganz willkürlich; wie die unten zu erwähnenden Versuche zeigen, haben sämtliche untersuchte Salze bei 0° eine Leitfähigkeit, die nur etwa halb so gross wie die bei 25° gefundene und für die meisten nicht grösser als die des Dinitro-Triamminchlorids ist. Dieses Verhalten ist gewiss ganz allgemein und sagt über die Ionenanzahl gar nichts aus.

Zur Bestimmung dieser wurde die Gefrierpunktserniedrigung festgestellt. Gefunden wurde:

v	Beobachtete Depression	Molekulare Depression	i	$1+(k-1)\alpha$ $k=2$	$k=3$	$k=4$
50	0·090	45·0	2·41	1·84	2·68	3·52
100	0·050	50·0	2·67	1·87	2·73	3·60

Oben sind zuletzt die Werte von $i = 1 + (k-1)\alpha$ für $k=2$, $k=3$ und $k=4$ berechnet. Man sieht sofort, dass nur für $k=3$ Übereinstimmung mit dem Werte von i nach der Gefrierpunktserniedrigung bestehen kann. Es ist also ausser Zweifel, dass das Salz bei diesen Verdünnungen drei Ionen enthält; welche diese sind, darüber können die Versuche natürlicherweise nichts sagen.

Dinitro-Triammin-Kobaltnitrit, $(NO_2)_2.CO(NH_3)_3.Cl$.

Für dieses Salz haben Werner und Miolati[2]) gefunden, dass die Leitfähigkeit sehr gering ist, und schliessen daraus, dass es sich in wässeriger Lösung wie ein Nicht-Elektrolyt verhält.

Die von mir angestellten Versuche bestätigen dieses. Für die Leitfähigkeit fand ich (indem ich, um eine konzentriertere Lösung dieses schwerlöslichen Salzes zu erhalten, das Lösungswasser bis zu ca. 50° erwärmte):

---

[1]) Diese Zeitschr. 21, 225. [2]) Diese Zeitschr. 21, 227.

v	μ_{25^0}	μ_{25^0} nach drei Stunden
100	6·9	8·5
200	7·2	
400	7·2	
800	8·4	

Eine genaue Bestimmung der Gefrierpunktsdepression ist wegen der Schwerlöslichkeit schwierig zu erhalten. Bei der Konzentration $v = 100$ scheidet sich schon bei 0^0 reichlich Salz hinaus. Auch für $v = 200$ wurde beim Gefrierpunkte der Lösung eine Ausscheidung beobachtet. Ich verfuhr dann so, dass ich zu einer genau abgemessenen Menge der Lösung von dieser Konzentration ($v = 200$) aus einer Bürette kleine abgemessene Mengen von reinem Wasser setzte und jedesmal den Gefrierpunkt beobachtete, bis die Lösung nach der Beobachtung sich vollkommen klar zeigte. Bei diesen Versuchen zeigte die beim Gefrierpunkte gesättigte Lösung eine Depression, die in vielen Versuchen nur zwischen 0·008 und 0·0085 schwankte. Bei der Konzentration $v = 230$ war die Lösung nach Beendigung des Versuches noch leicht getrübt; bei $v = 240$ war sie vollständig klar. Wird die Konzentration für die beim Gefrierpunkte gesättigte Lösung zu $v = 235$ gesetzt, erhält man die mittlere molekulare Depression von 19·4.

Für beobachtete Depression 0·008 und $v = 230$ ist molekulare Depression 18·4.
„ „ „ 0·0085 „ $v = 240$ „ „ „ 20·4.

Die Depression ist dann sehr wahrscheinlich so nahe beim normalen Werte (18·7), dass keine oder nur unbedeutende Dissociation vorhanden ist, wie auch die Leitfähigkeitsbestimmungen zeigen.

Tetramminsalze.

Flavo- und Croceo-Kobaltnitrat, $(NO_2)_2.CO(NH_3)_4.NO_3$.

Flavo-Kobaltnitrat.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit dieses Salzes gab folgendes:

v	μ_{0^0}	μ_{25^0}
50	50·5	89·4
100	53·1	91·6
200	56·0	96·2
400		98·6
800		103·7
1600	60·7	113·6
3200	65·0	121·6

Die Zahlen für μ_{25^0} stimmen leidlich gut mit den von Werner und Miolati gefundenen überein.

Die Bestimmung der Gefrierpunktsdepression gab folgendes:

v	Boobachtete Depression	Molekulare Depression	i	$1+(k-1)\alpha$ $k=3$	$k=4$
50	0·123	61·5	3·29	2·55	3·33
100	0·066	66·0	3·53	2·63	3·45
200	0·035	70·0	3·80	2·72	3·59

Diese Bestimmungen zeigen unzweideutig, dass die gesamte Anzahl von Ionen, in welcher das Molekel bei diesen Verdünnungen dissociiert ist, nicht anders als 4 sein kann.

Dasselbe Resultat wurde gefunden für:

Croceo-Kobaltnitrat, ein Salz, das als verhältnismässig sehr beständig in wässeriger Lösung betrachtet werden muss.

Leitfähigkeit.

v	μ_{0^0}	μ_{25^0}	μ_{25^0} nach drei Stunden
100	51·0	89·1	89·8
200	54·0	91·8	93·6
400		93·3	
800		97·0	
1600	61·0	102·0	
3200	68·0	113·5	

Gefrierpunktsdepression.

v	Beobachtete Depression	Molekulare Depression		$1+(k-1)\alpha$ $k=3$	$k=4$
100	0·058	58·0	3·10	2·50	3·25
200	0·030	60·0	3·21	2·59	3·38

Es gelingt eben, eine Gefrierpunksbestimmung bei der Konzentration $v=100$ zu erhalten, wenn man schnell arbeitet und möglichst wenig überkältet. Beim Stehen einiger Zeit im Gefrierbehälter beginnt die Lösung bei dieser Konzentration sich zu trüben.

Praseo- und Violeosalze.

Praseo-Kobaltchlorid, $Cl_2.Co(NH_3)_4.Cl$.

Dieses Salz ist sehr unbeständig in wässeriger Lösung. Die anfangs rein grüne Lösung (Konzentration $v=25$) wird, noch ehe die Bestimmungen angefangen werden könnten, violett (Bildung von Aquotetramminsalz), und später wird sie rot (Bildung von Roseosalz). Dieser Anderung entspricht ein sehr erhebliches Steigen der Leitfähigkeit mit der Zeit, wie auch Werner und Miolati für das Bromid gefunden haben.

Leitfähigkeit.

Die Bestimmungen von μ_{0^0} wurden möglichst schnell durchgeführt.

v	μ_{0^0}	μ_{25^0} die Lösung frisch bereitet	μ_{25^0} nach 4 Stdn.
25	94·0		
50	106·0	193·1	271·3
100	115·1	245·7	291·7
200	128·1	287·4	315·5
800		360·6	
1600	143·2	376·8	
3200	156·1	391·8	

Gefrierpunktsdepression,

mit einer frisch bereiteten Lösung möglichst schnell bestimmt.

v	Beob. Depression	Molek. Depression	i	$1+(k-1)\alpha;\ k=4$
25	0·225	56·25	3·01	2·81
50	0·123	61·5	3·29	3·04
100	0·606	60·6	3·24	3·21
200	0·323	64·6	3·45	3·46

In Anbetracht der Unsicherheit in der Bestimmung des Grenzwertes der molekularen Leitfähigkeit, wegen der Änderung dieser mit der Zeit, ist die Übereinstimmung zwischen den auf beiden Wegen bestimmten i-Werten für $k=4$ auffallend gut.

Dichloro-Äthylendiammin-Praseo-Kobaltbromid,

$Cl_2.Co(C_2H_4.N_2H_4)_2.Br.$

Diese Verbindung ist — wie ja die Äthylendiamminverbindungen überhaupt — weit beständiger als das Amminchlorid. Die Lösung behält während der Versuche ihre reine grüne Farbe unverändert. Nach Stehen bei 25° in drei Stunden wird sie doch grünviolett, und auch die Leitfähigkeit ist nach dieser Zeit gewachsen.

Leitfähigkeit.

v	μ_{0^0}	μ_{25^0}	μ_{25^0} nach drei Stunden
25	49·2	92·3	128·7
50	53·7	101·0	
100	55·6	108·0	
200	57·9	117·8	
800		133·5	
1600	66·9	140·7	
3200	67·5	144·3	

Gefrierpunktsdepression.

v	Beobachtete Depression	Molekulare Depression	i	$1 + (k-1)\alpha$ $k = 3$
25	0·187	46·75	2·50	2·46
50	0·099	49·5	2·65	2·59
100	0·048	48·0	2·57	2·65
200	0·025	50·0	2·67	2·72

Unzweifelhaft ist also hier die Anzahl der Ionen 3, während sich für Praseochlorid 4 ergab. Die Ursache ist wahrscheinlich die weit grössere Beständigkeit in wässeriger Lösung.

Dibromo-Äthylendiammin-Praseo-Kobaltnitrat,
$Br_2.Co(C_2H_4.N_2H_4)_2.NO_3$.

Das schwerer lösliche Nitrat ist augenscheinlich unbeständiger als das Dichloro-Bromid, aber doch nicht in so hohem Grade als das Amminchlorid. Während der Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmungen bei 0° blieb die Farbe grün; wenn aber die Lösung gleich darnach zu 25° erhitzt wurde, wurde sie alsbald violett.

Leitfähigkeit.

v	$\mu_{0°}$	$\mu_{25°}$
60	69·1	176·9
100	76·8	185·0 (Lösung violett)
200	80·1	
1600	87·6	
3200	91·5	

Gefrierpunktsdepression.

$v = 50$ ist hier die grösstmögliche Konzentration. Nach Beendigung der Bestimmung war wohl die Lösung ganz klar; aber beim Stehen in der Kältemischung wird sie bald trübe.

v	Beobachtete Depression	Molekulare Depression	i	$1 + (k-1)\alpha$ $k = 4$
50	0·130	65·0	3·47	3·27
100	0·066	66·0	3·53	3·52
200	0·034	68·0	3·64	3·63

Dichloro-Äthylendiammin-Violeo-Kobaltchlorid,
$Cl_2.Co(C_2H_4.N_2H_4)_2.Cl$.

Das Salz ist in verdünnten Lösungen[1]) ziemlich unbeständig. Bei den Messungen der Leitfähigkeit bei 25° war die Farbe der Lösung schon rotviolett; beim Stehen in einigen Stunden wurde sie rein rot.

---

[1]) Wegen unzureichend vorhandenem Versuchsmaterial musste ich mich mit einer Anfangskonzentration von $v = 100$ begnügen, obwohl das Salz leicht löslich ist.

Leitfähigkeit.

v	μ_{0^0}	μ_{25^0}	μ_{25^0} nach drei Stunden
100	49·3	122·6	209·5
200	53·1	134·7	
800		173·2	
1600	61·4	183·3	
3200	64·0		

Gefrierpunktsdepression.

v	Beobachtete Depression	Molekulare Depression	i	$1+(k-1)\alpha$ $k=4$
100	0·060	60·0	3·21	3·31
200	0·037	74·0	3·96	3·49

Dichloro-Äthylendiammin-Violeo-Kobaltnitrat, $Cl_2.Co.(C_2H_4{\cdot}N_2H_4)_2.NO_3$.

Leitfähigkeit.

v	O0°	μ_{25^0}
50	57·5	129·1
100	62·6	141·5
200	65·6	152·6
800		
1600	72·5	186·9
3200	76·2	200·0

Gefrierpunktsdepression.

v	Beobachtete Depression	Molekulare Depression	i	$1+(k-1)\alpha$ $k=4$
50	0·118	59·0	3·16	3·13
100	0·062	62·0	3·32	3·47
200	0·035	70·0	3·74	3·58

Auch die beiden untersuchten Violeosalze werden also in verdünnter Lösung in 4 Ionen dissociiert.

Chloro-Nitro-Tetrammin-Kobaltchlorid, $NO_2.Cl.Co.(NH_3)_4{\cdot}Cl$.

Diese Verbindung ist in nicht allzu verdünnter Lösung verhältnismässig sehr beständig, wie aus der Messung der Leitfähigkeit hervorgeht.

Leitfähigkeit.

v	μ_{0^0}	μ_{0^0} nach 4 Stdn. Stehen bei 0°	μ_{25^0}	μ_{25^0} nach 3 Stdn. Stehen bei 25°
25	100·8		181·3	181·4
50	113·3	113·5	194·8	
100	122·2		205·9	

v	μ_{0^0}	μ_{0^0}	μ_{25^0}	μ_{25^0}
200	130·1		218·1	
800			247·4	
1600	136·5		262·2	
3200	144·8		284·8	

Man sieht, dass die Leitfähigkeit bei 0° und Konzentration $v = 50$, bei 25° und Konzentration $v = 25$ sich in 3—4 Stunden gar nicht verändert. Für grössere Verdünnung ($v = 240 - 250$) haben Werner und Miolati[1]) ein Steigen mit der Zeit beobachtet.

Gefrierpunktsdepression.

v	Beobachtete Depression	Molekulare Depression	i	$1 + (k-1)k$ $k = 4$
25	0·242	60·5	3·24	3·10
50	0·127	63·5	3·40	3·34
100	0·070	70·0	3·74	3·53
200	0·036	72·0	3·85	3·70

Die Zahlen lassen auch hier über die Anzahl der Ionen keinen Zweifel übrig.

Karbonato-Tetrammin-Kobaltbromid, $CO_3.Co(NH_3)_4.Br$.

Leitfähigkeit.

v	μ_{0^0}	μ_{25^0}	μ_{25^0} nach drei Stunden
50	52·8	96·4	103·4
100	57·4	100·5	116·2
200	59·2	104·3	115·7
800		114·1	
1600	67·7	119·6	
3200	70·7	131·3	

Die Leitfähigkeit steigt dann etwas — doch nicht in sehr hohem Grade — mit der Zeit.

Gefrierpunktsdepression.

Zufälligerweise wurden die Gefrierpunktsbestimmungen hier etwas später als die Leitfähigkeitsbestimmungen bei 0° gemacht, so dass die Lösung etwa 1 Stunde vorher bei 0° gestanden hatte. Daher sind vielleicht die i-Werte, aus den Gefrierpunktsdepressionen berechnet, hier ein wenig grösser als die mittels der Leitfähigkeit bestimmten. Doch genügt die Übereinstimmung zur Feststellung der Ionenzahl.

---

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 228.

v	Beobachtete Depression	Molekulare Depression	i	$1+(k-1)\alpha$ $k=3$
50	0·103	51·5	2·75	2·49
100	0·053	53·0	2·83	2·64
200	0·027	54·0	2·89	2·68

Ich gebe schliesslich eine Zusammenstellung der auf den beiden Wegen gefundenen Werte des Koëffizienten i. Unten ist zugleich in der ersten Spalte die molekulare Leitfähigkeit bei 25° für $v = 1000$ (mittels einer kleinen Interpolation berechnet) angegeben.

$v=1000$ μ_{25^0}	v	i	$1+(k-1)\alpha$ $k=3$	$k=4$
Dinitro-Triammin-Kobaltchlorid.				
115·8	50	2·41	2·68	
	100	2·67	2·89	
Flavo-Kobaltnitrat.				
106·2	50	3·29		3·33
	100	3·53		3·45
	200	3·80		3·59
Croceo-Kobaltnitrat.				
98·3	100	3·10		3·25
	200	3·21		3·38
Praseo-Kobaltchlorid.				
364·7	25	3·01		2·81
	50	3·29		3·04
	100	3·24		3·21
	200	3·45		3·46
Dichloro-Äthylendiammin-Praseo-Kobaltbromid.				
135·3	25	2·50	2·46	
	50	2·65	2·59	
	100	2·57	2·65	
	200	2·67	2·72	
Dibromo-Äthylendiammin-Praseo-Kobaltnitrat.				
(221?)	50	3·47		3·27
	100	3·53		3·52
	200	3·64		3·63
Dichloro-Äthylendiammin-Violeo-Kobaltchlorid.				
175·7	100	3·21		3·31
	200	3·96		3·49
Dichloro-Äthylendiammin-Violeo-Kobaltnitrat.				
177·1	50	3·16		3·13
	100	3·32		3·47
	200	3·74		3·58

μ_{25^0} $v = 1000$	v	i	$1 + (k-1)\alpha$	
			$k = 3$	$k = 4$
Chloro-Nitro-Tetrammin-Kobaltchlorid.				
251·1	25	3·24		3·10
	50	3·40		3·34
	100	3·74		3·53
	200	3·85		3·70
Karbonato-Tetrammin-Kobaltbromid.				
115·2	50	2·75	2·49	
	100	2·83	2·64	
	200	2·89	2·68	

Man sieht, dass überall eine gute, häufig gar eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen den beiden i-Werten ist. Es ist dadurch sicher festgestellt, dass die Anzahl der Ionen in drei der Verbindungen 3, in den übrigen sieben 4 ist.

Es ist wohl auch unzweifelhaft, dass die Molekulargrösse nur die normale, aus der einfachsten Formel berechnete sein kann; die Annahme eines anderen, etwa des doppelten Molekulargewichts, würde gar keinen Sinn geben.

Für dieselben Verbindungen nehmen Werner und Miolati 2 — für Dinitro-Triamminchlorid anfangs gar keine — Ionen an. Da weiter, wie ersichtlich, die molekulare Leitfähigkeit bei $v = 1000$ und 25^0 sehr verschieden ist, indem sie von 98·3 bis 364·7 schwankt, so sieht man, dass diese Grösse gar nicht, wie nach der Wernerschen Regel, zur Bestimmung der Anzahl von Ionen dienen kann.

Nach den chemischen Untersuchungen dieser Verbindungen, die so eingehend und vollständig von Jörgensen[1]) durchgeführt worden sind, enthalten die oben genannten Verbindungen zwei negative Radikale (oder eine divalente im Karbonatochlorid) in eigentümlicher, von der des dritten negativen Radikals verschiedener Bindung. Dieses ist unzweifelhaft festgestellt sowohl durch das Verhalten der Chloro- und Bromoverbindungen gegen Silbernitrat (oder das der Karbonatoverbindungen gegen Chlorcalcium und Ammoniak), wie auch durch die Untersuchungen über die Doppelzersetzungen und die Bildung von Doppelsalzen der Verbindungen.

Wenn man nun annimmt, dass diese in eigentümlicher Bindung enthaltene Radikale nicht als freie Ionen, sondern als Teile komplexer

[1]) Namentlich: Journal für prakt. Chemie (N. F.) **41**, 429—459. — Zeitschr. für anorg. Chemie **3**, 299—330; **6**, 147—196; **8**, 279—288.

Ionen vorhanden sind, so scheint dies ein Widerspruch gegen die oben gefundenen Resultate zu sein. Man muss sich aber wohl erinnern, dass was für möglichst konzentrierte Lösungen augenblicklich nach der Darstellung oder gar mit der Mutterlauge von dieser Gültigkeit hat, nicht ohne weiteres auf sehr verdünnte Lösungen, wie die oben untersuchten, die notwendigerweise einige Zeit vor der Ausführung der Versuche bereitet worden sind, übertragen werden kann. Geht man gar zu einer Verdünnung von 1 g-Mol. in 1000 Liter und bei 25°, zu welchen die Wernerschen Angaben sich beziehen, so steigt damit noch mehr die Wahrscheinlichkeit für Ionisation der vorhandenen Radikale. Was die Untersuchungen über Doppeldekompositionen der Salze betrifft, so sind diese in saurer Lösung durchgeführt worden, in welcher die Verbindungen alle weit mehr beständig sind. Die oben erwähnten Untersuchungen über Leitfähigkeit und Gefrierpunktsdepression können selbstverständlich nichts anderes sagen, als dass bei der benutzten Konzentration und Temperatur und nach einiger Zeit Stehen der Lösung die Anzahl von Ionen der Verbindung in dieser so oder so ist. Welche diese Ionen sind — ob die vorhandenen elektronegativen Radikale und das komplexe elektropositive Radikal oder vielleicht andere, in welchen ein oder mehrere der vorhandenen elektronegativen Radikale als Teile eintreten — darüber können die Versuche nichts entscheiden. Gleichfalls lassen sie unentschieden, wie das Verhalten ursprünglich in möglichst konzentrierter Lösung oder gar im festen Zustande ist. Mit anderen Worten: sie können nichts sicheres über die Konstitution der Verbindungen aussagen; zur Beurteilung dieser scheint die Leitfähigkeit hier überhaupt nicht geeignet.

Kopenhagen, März 1897.

Ein weiterer Beitrag zur Birotation der Glykose.

Von

Heinrich Trey.

Durch das in der früheren Abhandlung (diese Zeitschr. **18,** 193) gegebene Thatsachenmaterial habe ich darzulegen gesucht, dass sowohl die Ansichten der älteren Autoren über die Ursache der Multirotation, wie auch die von einigen Forschern in neuester Zeit vertretene Annahme, dass die Drehungsänderungen, welche die Glykoselösungen im Verlauf der Zeit aufweisen, auf einem Hydratisierungsprozess beruhen, sich nicht aufrecht erhalten lassen. Am Schluss derselben gab ich sodann der Anschauung Ausdruck, dass als Ursache für die Rotationsverminderung der Glykose eine in der Lösung derselben sich innerhalb der Molekeln successive vollziehende Konfigurationsänderung angenommen werden müsse. Da hierauf Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein[1]) gleichfalls diese Ansicht vertreten, Edmund O. v. Lippmann sie sogar zuerst ausgesprochen zu haben glaubt[2]), auch die Arbeiten von Tanret[3]) denselben Gegenstand behandeln, mithin ein erneutes Interesse der Fachgenossen für die Multirotation der Glykose bekundet wird, so erscheint es mir nicht müssig einige Versuche, die ich zur weiteren Beleuchtung dieses Vorgangs unternommen habe, in folgendem zur Mitteilung zu bringen.

Bereits in meiner ersten Abhandlung habe ich dargelegt, dass die successiv erfolgende Rotationsänderung der Glykose sowohl vom Lösungsmittel, wie von der Gegenwart anderer Stoffe beeinflusst wird, und bestimmte ich auch den zeitlichen Verlauf der Drehungsverminderung bei Anwesenheit einiger chemisch indifferenter, optisch inaktiver organischer Verbindungen in der Lösung der Glykose in absolutem Methylalkohol

---

[1]) Berichte **28,** 3081.

[2]) Berichte **29,** 203.

[3]) Compt. rend. **120,** 1060 und Bull. Soc. Chim. **15—16,** 195 (1896).

und Äthylalkohol. Nunmehr soll an einigen Beispielen gezeigt werden, dass auch anorganische Neutralsalze, wie noch einige andere Stoffe in wässeriger Lösung eine Änderung des Rotationsrückgangs bewirken. Um aber bei den in der folgenden Untersuchung angewandten Salzen, sowie auch anderen Verbindungen einen Vergleich zwischen dem optischen Drehungsvermögen und der elektrischen Leitfähigkeit herbeizuführen, und eventuell einen bessern Einblick in die betreffenden Verhältnisse zu gewinnen, habe ich parallel mit der spezifischen Drehung auch die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Salze und anderer Verbindungen allein, wie auch bei gleichzeitiger Anwesenheit der Glykose gemessen.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit geschah mittels Wheatstonescher Messbrücke und Telephon in der bekannten von W. Ostwald[1]) beschriebenen Anordnung. Den Messdraht habe ich nach der Methode von Streuhal und Barus[2]) kalibriert. Das Widerstandsgefäss in der von W. Ostwald[3]) angegebenen Form befand sich in einem auf 25° gehaltenen Thermostat, gleichfalls nach bekannter W. Ostwaldscher Anordnung. Das zur Anwendung gelangende Wasser hatte ich durch fraktionierte Destillation gereinigt, und ist dessen spezifische Leitfähigkeit $= 2 \times 10^{-6}$ wie üblich in Rechnung gebracht worden.

Bevor ich zur Registrierung des experimentellen Materials schreite, will ich noch in Kürze die Anordnung der Versuche beschreiben.

Bei der Bestimmung des Einflusses der Salze verfuhr ich folgendermassen. Ich fertigte mir wässerige Lösungen aus chemisch reinen Stoffen an, indem ich den achtzigsten Teil eines Grammäquivalents des jeweiligen Stoffes in ein genau geaichtes 100 ccm-Fläschchen brachte und nach dem Lösen der Substanz mit Wasser bis zur Marke auffüllte. Von den nicht wägbaren Substanzen stellte ich mir konzentriertere Lösungen her, in welchen ich durch Titrieren die gelöste Menge des Stoffes bestimmte, und die ich hernach entsprechend verdünnte. Die angewandte Glykose war die gleiche, wie die bei den früheren Versuchen benutzte, und wurden von derselben bei den folgenden Versuchen ein jedes Mal 0·5625 g in einem genau kalibrierten 25 ccm, Kölbchen mit eingeschliffenem Glasstopfen abgewogen. Zu dieser Menge Glykose wurden 10 ccm im Thermostat auf 25° vorgewärmten Wassers gegeben, durch Umschwänken des Kölbchens im Wasser des Thermostaten die Lösung bewirkt, fünf Minuten nachdem der erste Tropfen des Wassers mit der Glykose in Berührung getreten, 10 ccm der eben-

[1]) Diese Zeitschr. 2, 561. [2]) Wied. Ann. 10, 326.
[3]) Diese Zeitschr. 2, 561.

falls auf 25° erwärmten Salzlösung (1 Grammäquivalent in 8 l enthaltend) hinzugefügt, bis zur Marke mit Wasser von 25° nachgefüllt, durchgeschüttelt und hierauf in das Polarisationsrohr gebracht. Auf diese Weise gelangten äquivalente Mengen der verschiedenen Stoffe unter sonst ganz gleichen Umständen auf dieselbe Menge Glykose zur Wirkung. Bei den Versuchen, bei welchen andere Konzentrationsverhältnisse zur Anwendung kamen, ist dieses jedesmal besonders bemerkt worden. Der Wassermantel des Polarisationsrohres, durch mehrfache Umwickelung mit Asbestpappe gegen Wärmeverlust geschützt, war mit dem Thermostat durch einen Gummischlauch verbunden und wurde daher während der ganzen Versuchsdauer mit Wasser von 25° durchflossen. Die Herstellung der Lösungen zur Bestimmung der Leitfähigkeit geschah in der gleichen Weise wie vorher.

Zu den Bestimmungen des spezifischen Drehungsvermögens bediente ich mich derselben Apparate, wie früher, deren uneingeschränkte Benutzung mir die Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. P. Walden ermöglichte, dem ich für das mir während der Ausführung vorliegender Arbeit bewiesene freundliche Entgegenkommen und die bereitwilligst gewährte Unterstützung an dieser Stelle meinen wärmsten Dank ausspreche.

Die nun folgenden Tabellen sind in der Weise angeordnet, dass die erste Kolumne die Zeit t in Minuten, gerechnet vom Zusammentreffen des ersten Tropfen Wassers mit der Glykose enthält, die zweite den zur Zeit t beobachteten Winkel w (während zweier Minuten wurden drei Einstellungen gemacht und das Mittel derselben für die Mitte dieser Zeit gültig genommen) und die dritte Kolumne die spezifische Drehung $[\alpha]_D$. Unter $t = \infty$ ist der nach passender Zeit beobachtete mehrmals kontrollierte, jeweilige Endwert angegeben. Die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ ist berechnet nach dem Schema:

$$[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{l.c}$$

c = Konzentration = Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 ccm der Lösung.

α = dem für gelbes Natriumlicht beobachteten Drehungswinkel.

l = Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Dezimetern.

Die Rohrlänge betrug bei den folgenden Versuchen 2 Dezimeter.

Bei den Angaben über die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist noch zu bemerken, dass die Werte, wie üblich, auf die spezifische Leitfähigkeit einer reinen $^1/_{50}$-normalen Kaliumchloridlösung bezogen worden sind. Das hierzu verwandte Kaliumchlorid hatte ich aus reinstem

Kaliumchlorat dargestellt. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit L = Siemensschen Quecksilbereinheiten ist zur Vermeidung der Nullen mit 1000 multipliziert worden.

Ich gebe zunächst zum Vergleich mit den weiter folgenden Daten und zur Beurteilung des Einflusses der Neutralsalze auf den Rotationsverlauf der Glykoselösungen die bei 25° erhaltenen Werte der Drehungsänderungen für Glykose allein und für Glykose mit Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure in wässeriger Lösung, sowie die spezifische Leitfähigkeit dieser Lösungen.

Tabelle 1.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid.

t	w	$[\alpha]_D$
5	4·62°	102·67°
15	4·30	95·56
25	3·93	87·33
35	3·70	82·22
45	3·52	78·22
55	3·35	74·44
65	3·25	72·22
∞	2·28	50·67

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid.

	L
5	0·0725
1440	0·0727

Tabelle 2.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·1822 g Chlorwasserstoff.

t	w	$[\alpha]_D$
15	3·75°	83·33°
25	3·30	73·33
35	2·97	66·00
45	2·78	61·78
55	2·62	58·22
65	2·48	55·11
∞	2·27	50·44

	L
15	17·6492
1440	17·6039

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·1822 g Chlorwasserstoff.

18·7270

Tabelle 3.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·2451 g Schwefelsäure.

t	w	$[\alpha]_D$
15	4·22°	93·78°
25	3·90	86·67
35	3·63	80·67
45	3·38	75·11
55	3·13	69·56
65	2·93	65·11
∞	2·25	50·00
		L
15		6·5564
1440		6·4691

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·2451 g Schwefelsäure.
6·8859

Während bei den vorliegenden Versuchen die spezifische Drehung im Verlauf von 24 Stunden ihren Endwert erreicht, ändert sich die spezifische Leitfähigkeit der Lösung während dieser Zeit, wie ersichtlich, um keinen nennenswerten Betrag, wodurch es gleichfalls wahrscheinlich gemacht wird, dass die beschleunigende Wirkung der Säuren auf den Rotationsrückgang nur eine rein katalytische ist[1]). Der niedrigere Wert der Leitfähigkeit der Säuren bei Gegenwart der Glykose der reinen Säurelösung gegenüber zeigt, dass die Konzentration der Wasserstoffionen der Säuren durch die Anwesenheit der Glykose vermindert wird.

Behufs Untersuchung, ob eine Verbindung der Glykose mit Natriumchlorid ebenfalls einen Rotationsrückgang zeigt, sowie auch zum Vergleich mit den anderen Daten, habe ich die bekannte Glykosenatriumchloridverbindung nach der Formel $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl$ durch Auflösen der entsprechenden Mengen beider Stoffe in Wasser und Krystallisierenlassen der Lösung hergestellt. Die Lösung dieser Verbindung gab folgende Werte:

Tabelle 4.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 10·4624 g $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl$ = (9·0000 g Glykoseanhydrid).

15	17·90°	99·44°
25	15·98	88·78
35	14·55	80·83
45	13·38	74·33
55	12·62	70·11
65	12·05	66·94
∞	9·05	50·28

[1]) Vergl. auch P. Walden, Diese Zeitschr. **17**, 709.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·6156 g $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl$ = (2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·3656 g Natriumchlorid).

t	L
15	6·0855
1440	6·1279

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·3656 g Natriumchlorid.

6·4796

Wie man sieht, zeigt die Lösung von Glykosenatriumchlorid ebenfalls die Erscheinung der Birotation. Hinsichtlich der spezifischen Leitfähigkeit ergiebt sich, gleich wie bei den vorigen Versuchen, ein geringerer Wert als für die Lösung der in der Verbindung enthaltenen gleichen Menge Natriumchlorid, und ändert sich derselbe im Verlauf von 24 Stunden auch nur unbeträchtlich.

Einfluss der Neutralsalze.

Von A. Levy[1]) ist der Einfluss, den Natriumchlorid, Natriumsulfat und Natriumacetat auf den Rotationsrückgang der Glykose in wässriger Lösung ausüben, untersucht worden, wobei er beim Natriumchlorid eine verzögernde, bei beiden letzteren Salzen eine beschleunigende Wirkung fand. Ich gebe in folgendem auch die von mir bei Gegenwart dieser Salze gefundenen Daten für die spezifische Rotationsverminderung der Glykoselösungen.

Tabelle 5.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·2925 g Natriumchlorid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	4·32°	96·00°
25	4·05	90·00
35	3·80	84·44
45	3·62	80·44
55	3·45	76·67
65	3·37	74·89
∞	2·30	51·11

t	L
15	4·9427
1440	4·9543

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·2925 g Natriumchlorid.

5·1897

[1]) Diese Zeitschr. 17, 301.

Tabelle 6.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·3550 g Natriumsulfat.

t	w	$[\alpha]_D$
15	4·10°	91·11°
25	3·65	81·11
35	3·35	74·44
45	3·04	67·56
55	2·77	61·56
65	2·55	56·67
∞	2·27	50·44

	L
15	4·3351
1440	4·3545

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·3550 g Natriumsulfat.

4·5419

Tabelle 7.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·4100 g Natriumacetat.

t	w	$[\alpha]_D$
15	4·22°	93·78°
25	3·70	82·22
35	3·34	74·22
45	3·02	67·11
55	2·79	62·00
65	2·69	59·78
∞	2·32	51·56

	L
15	3·3023
1440	3·3132

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·4100 g Natriumacetat.

3·4383

Wenn man die vorstehenden Werte für die spezifische Drehung mit derjenigen der Glykoselösung von gleicher Konzentration (Tab. 1) vergleicht, so ergiebt sich für die hier vorliegenden Konzentrationsverhältnisse eine Bestätigung des von A. Levy gefundenen Einflusses der genannten Salze auf die Drehungsverminderung der Glykose.

In den folgenden Tabellen gebe ich nun zunächst das Thatsachenmaterial für den von mir bestimmten Einfluss noch einiger anderer Salze von verschiedenem Typus auf den Verlauf des Rotationsrückgangs der Glykoselösung. So wie bisher enthalten die Tabellen auch die gefundenen Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Salze bei Gegenwart der Glykose und der Salze allein.

Tabelle 8.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·5056 Kaliumnitrat.

t	w	$[\alpha]_D$
15	4·04°	89·78°
25	3·67	81·56
35	3·39	75·33
45	3·19	70·89
55	2·95	65·56
65	2·77	61·56
∞	2·33	51·78
		L
15		5·5513
1440		5·5640

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·5056 g Kaliumnitrat.

5·8780

Tabelle 9.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·8301 g Kaliumjodid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	4·35°	96·67°
25	3·92	87·11
35	3·60	80·00
45	3·34	74·22
55	3·09	68·67
65	2·95	65·56
∞	2·35	52·22
		L
15		6·0062
1440		6·0309

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·8301 g Kaliumjodid.

6·2703

Tabelle 10.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·2675 g Ammoniumchlorid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	3·29°	73·11°
25	3·08	68·44
35	2·92	64·89
45	2·80	62·22
55	2·70	60·00
65	2·62	58·22
∞	2·23	49·56
		L
15		5·9780
1440		6·0006

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·2675 g Ammoniumchlorid.

6·1977

Tabelle 11.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0.3800 g Ammoniumsulfocyanid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	4·12°	91·56°
25	3·79	84·22
35	3·47	77·11
45	3·20	71·11
55	2·97	66·00
65	2·87	63·78
∞	2·22	49·33

	L
15	5·4716
1440	5·4952

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·3800 g Ammoniumsulfocyanid.
5·7149

Tabelle 12.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·5200 g Baryumchlorid.

15	4·39°	97·56°
25	4·02	89·33
35	3·67	81·56
45	3·35	74·44
55	3·19	70·89
65	3·07	68·22
∞	2·37	52·67

	L
15	4·8962
1440	4·9295

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·5200 g Baryumchlorid.
5·1463

Tabelle 13.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·2383 g Magnesiumchlorid.

15	2·65°	58·89°
25	2·35	52·22
∞	2·27	50·44

	L
15	4·5817
1440	4·6000

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·2383 g Magnesiumchlorid.
4·7739

Tabelle 14.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·3005 g Magnesiumsulfat.

t	w	$[\alpha]_D$
15	2·92°	64·89°
25	2·52	56·00
35	2·42	53·78
∞	2·28	50·67
		L
15		2·9872
1440		2·9918

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·3005 g Magnesiumsulfat.
3·1115

Tabelle 15.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·2227 g Aluminiumchlorid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	4·14°	92·00°
25	3·60	80·00
35	3·32	73·78
45	3·04	67·56
55	2·82	62·67
65	2·65	58·89
∞	2·30	51·11
		L
15		4·3760
1440		4·4024

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·2227 g Aluminiumchlorid.
4·5853

Tabelle 16.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·8110 g Bleiacetat.

t	w	$[\alpha]_D$
15	4·10°	91·11°
25	3·62	80·44
35	3·24	72·00
45	3·02	67·11
55	2·90	64·44
65	2·80	62·22
∞	2·37	52·67
		L
15		1·4266
1440		1·4275

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·8110 g Bleiacetat.
1·5058

Tabelle 17.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·6775 g Quecksilberchlorid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	4·04°	89·78°
25	3·67	81·56
35	3·35	74·44
45	3·10	68·89
55	2·90	64·44
65	2·70	60·00
∞	2·33	51·78
		L
15		0·0952
1440		0·1047

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·6775 g Quecksilberchlorid.
0·0683

Tabelle 18.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·9150 g Kadmiumjodid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	4·30°	95·56°
25	3·90	86·67
35	3·57	79·33
45	3.25	72·22
55	3·00	66·67
65	2·77	61·56
∞	2·33	51·78
		L
15		2·1833
1440		2·1960

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·9150 g Kadmiumjodid.
2·2818

Vergleicht man die vorstehenden Tabellen mit der ersten Tabelle, welche die Werte für die spezifische Drehungsverminderung der Glykoselösung allein enthält, so sieht man, dass mit alleiniger Ausnahme des Natriumchlorids sämtliche übrigen dreizehn auf ihren Einfluss untersuchten Salze auf den Rotationsrückgang der Glykoselösung mehr oder minder eine beschleunigende Wirkung ausüben. Hierbei muss hervorgehoben werden, dass Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat die Beschleunigung in besonders hohem Grade bewirken, indem diese beiden Salze noch den beschleunigenden Einfluss von äquivalenten Mengen von Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure weit übertreffen. Ich konstatiere vorläufig nur diese eigentümlichen Ergebnisse, auf deren Diskussion ich später noch zurückkommen werde.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Lösungen, sowohl der Salze, wie auch der Säuren, wird in allen untersuchten Fällen (nur bei der Lösung mit Quecksilberchlorid scheint eine Ausnahme vorzuliegen) durch die Gegenwart der Glykose vermindert. Bei allen zugleich Glykose enthaltenden Lösungen von Salzen zeigt sich eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit im Verlauf von 24 Stunden. Diese Zunahme wird wahrscheinlich bedingt durch die grössere Konzentration der Lösungen infolge der während dieser Zeit etwa stattgehabten Verdunstung.

Zur Bestimmung des Einflusses wechselnder Mengen der Neutralsalze habe ich folgende Versuche ausgeführt.

Tabelle 19.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid und 0·2925 g Natriumchlorid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	17·43°	96·83°
25	16·13	89·61
35	14·98	83·22
45	14·02	77·89
55	13·15	73·06
65	12·50	69·44
∞	9·20	51·11

Tabelle 20.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid und 0·5850 g Natriumchlorid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	17·52°	97·33°
25	16·18	89·89
35	15·07	83·72
45	14·13	78·50
55	13·18	73·22
65	12·53	69·61
∞	9·30	51·67

Tabelle 21.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid und 1·1700 g Natriumchlorid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	17·48°	97·11°
25	16·15	89·72
35	15·00	83·33
45	14·05	78·06
55	13·25	73·61
65	12·73	70·72
∞	9·40	52·22

Tabelle 22.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid und 0·3550 g Natriumsulfat.

t	w	$[\alpha]_D$
15	17·47°	97·06°
25	16·25	90·28
35	15·03	83·50
45	14·07	78·17
55	13·23	73·50
65	12·38	68·78
∞	9·25	51·39

Tabelle 23.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid und 0·7100 g Natriumsulfat.

t	w	$[\alpha]_D$
15	17·27°	95·94°
25	15·83	87·94
35	14·52	80·67
45	13·50	75·00
55	12·65	70·28
65	12·23	67·94
∞	9·27	51·50

Aus den vorstehenden Zahlenreihen ergeben sich ganz eigentümliche Verhältnisse. Während das Kochsalz sowohl in $^1/_{20}$-, wie auch in $^1/_{10}$- und $^1/_5$-normaler Lösung einen verzögernden Einfluss auf den Rotationsrückgang der Glykoselösung ausübt, bei einem Gehalt von 2·2500 g und 9·0000 g Glykoseanhydrid in 100 ccm, verschwindet beim Natriumsulfat die in $^1/_{20}$-normaler Lösung mit einem Gehalt von 2·2500 g Glykoseanhydrid in 100 ccm beobachtete beschleunigende Wirkung und wandelt sich in $^1/_{20}$- und $^1/_{10}$-normaler Lösung mit einem Gehalt von 9·0000 g Glykoseanhydrid in eine Verzögerung des Vorgangs um.

Schon diese Ergebnisse deuten an, dass hier offenbar verschiedene Wirkungen in Frage kommen, was auch aus der Betrachtung der später folgenden Untersuchung des Einflusses von Säure und Salz hervorgeht

Um auch die Wirkung eines Salzes in alkoholischer Lösung zu bestimmen, habe ich die durch Kadmiumjodid in absolutem Methylalkohol bedingte Rotationsänderung der Glykose gemessen. Zu 0·4575 g Kadmiumjodid in einem genau kalibrierten 50 ccm-Kölbchen wurde eine durch Schütteln von fein gepulvertem und gebeuteltem Glykoseanhydrid mit absolutem Methylalkohol erhaltene und schnell filtrierte Lösung fünf Minuten nach dem Ansetzen derselben gegeben, durch Umschwenken die Lösung des Kadmiumjodids bewirkt und hierauf mit derselben Glykose-

lösung bis zur Marke aufgefüllt. Der Gehalt an Glykose wurde durch Abdampfen von 20 ccm der ursprünglichen Lösung in einem Glasschälchen, Trocknen des Abdampfrückstandes über Schwefelsäure im Exsikkator und darauffolgendem Wägen ermittelt. Zur Bestimmung der spezifischen Drehung benutzte ich in diesem Fall den grossen Landolt-Lippichschen Apparat. Die Länge des angewendeten Rohres betrug 5 dm. Die Zeit *t* ist gerechnet vom Beginn der Lösung der Glykose. Die Temperatur war ca. 20°.

Tabelle 24.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 1·0225 g Glykoseanhydrid und 0·9150 g Kadmiumjodid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	4·39°	85·87°
25	4·02	78·63
35	3·74	73·15
45	3·50	68·46
55	3·33	65·13
65	3·23	63·18
∞	3·18	62·20

Auch in rein alkoholischer Lösung bewirkt also Kadmiumjodid eine starke Beschleunigung des Rückgangs der spezifischen Drehung, und zwar vollzieht sich derselbe weit schneller als bei Gegenwart von Kadmiumjodid in der wässrigen Lösung der Glykose. Dieses Ergebnis ist um so auffallender, als die Rotationsänderung der Glykoselösung in absolutem Methylalkohol einen ungemein viel langsameren Verlauf aufweist[1]) als die wässrige Lösung.

Bemerkenswert ist ferner, dass der Wert für die konstante Drehung erheblich höher ist als in der wässrigen Lösung mit Kadmiumjodid, jedoch nur sehr wenig grösser als der von mir für das Glykoseanhydrid allein in absolutem Methylalkohol bestimmte = 62·13°[2]).

Als ein weiteres Beispiel des Einflusses eines Salzes in alkoholischer Lösung lasse ich noch eine mit Kaliumjodid in Methylalkohol ausgeführte Bestimmung folgen. Dieser Versuch wurde in völlig gleicher Weise wie der vorige angestellt. Rohrlänge gleich 5 dm, Temperatur ca. 20°.

Tabelle 25.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 1·2875 g Glykoseanhydrid und 0·8301 g Kaliumjodid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	6·43°	99·88°
25	6·23	96·78

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. **18**, 198. [2]) Vergl. Diese Zeitschr. **18**, 198.

t	w	$[\alpha]_D$
35	6·07	94·29
45	5·96	92·58
55	5·85	90·87
65	5·71	88·70
∞	3·96	61·51

Bei Gegenwart von Kaliumjodid ergiebt sich ebenfalls eine Beschleunigung des Rotationsrückganges gegenüber der Lösung der Glykose in absolutem Methylalkohol[1]), doch ist die Beschleunigung weit geringer, als die durch Kadmiumjodid bewirkte. Der Endwert ist kleiner, als derjenige der rein alkoholischen Lösung.

Einfluss der Alkalien und alkalisch reagierender Verbindungen.

Ich gehe jetzt zur Mitteilung einiger Versuche über, die den Einfluss von Alkalien, respektive alkalisch reagierender Agentien auf den Rotationsrückgang der Glykose darlegen sollen. Urech[2]) hat einige Daten über die Birotation des Traubenzuckers bei Gegenwart von Alkalien gegeben, doch ermangeln dessen Angaben der eingehenden Beschreibung der Bedingungen, unter welchen er gearbeitet. Neuerdings hat A. Levy[3]) gefunden, dass bei Verwendung einer nur $^1/_{200}$ normalen Lösung von Kaliumhydroxyd die konstante Drehung fast momentan eintritt. Allerdings ergeben nun Alkalien, wie die folgenden Versuche zeigen, bereits nach relativ kurzer Frist den sogenannten konstanten Wert der spezifischen Drehung, dagegen habe ich jetzt gefunden, dass man bei Bestimmung der Rotation nach Verlauf längerer Zeiträume ein durchaus anderes Resultat erhält.

Ich gebe zunächst eine Versuchsreihe mit Natriumhydroxyd, dessen Lösung ich aus Natriummetall hergestellt habe. Die Länge des Polarisationsrohres bei diesen, wie den weiter folgenden Versuchen war 2 Dezimeter, die Temperatur 25°.

Tabelle 26.
In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·2000 g Natriumhydroxyd.

15	2·37°	52·67°
1440	1·65	36·67
2880	1·17	26·00
48960	0·68	15·11
93600	— 0·02	— 0·44

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. 18, 198. [2]) Berichte 17, 1546.
[3]) Diese Zeitschr. 17, 301.

t	L
15	4·1110
1440	3·9894
93600	3·5227

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·2000 g Natriumhydroxyd.
10·1833

Während durch den Einfluss der Säuren eine Beschleunigung des Vorgangs veranlasst wird, nach gewisser Zeit jedoch ein Gleichgewichtszustand eintritt und die spezifische Drehung der Lösungen selbst nach Monaten, wie ich nachgewiesen habe[1]), sich nicht mehr ändert, ersieht man aus vorstehendem Versuch, dass bei längerer Einwirkung von Natriumhydroxyd der Rotationsrückgang der Glykose allmählich immer weiter fortschreitet und die Lösung nach einer Zeit von 65 Tagen die Rechtsdrehung nicht mehr zeigt. Bereits beim Beginn des Vorgangs ist die spezifische Leitfähigkeit auf mehr als die Hälfte derjenigen der Natriumhydroxydlösung allein vermindert und beträgt nach 65 Tagen nur noch ca. 35% des Wertes der letzteren. Lobry de Bruyn und. W Alberda van Ekenstein notifizieren in ihrer Mitteilung in den Berliner Berichten[2]) ebenfalls eine weitergehende Einwirkung der Alkalien auf das Rotationsvermögen der Glykose und zwar bis zu einer Umwandlung der letzteren in einen inaktiven Syrup. Ihre Abhandlung mit den eingehenderen Angaben[3]) ist mir leider nicht zugänglich gewesen.

Die Einwirkung von Ammoniak in wässeriger Lösung auf die Multirotation des Glykosehydrats ist von Schulze und Tollens[4]) bestimmt worden, wobei sie fanden, dass bereits durch 0·1% Ammoniak die Birotation aufgehoben wird. Für eine wässerige Lösung von Glykoseanhydrid mit Ammoniak erhielt ich folgende Werte.

Tabelle 27.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·0850 g Ammoniak.

t	w	$[\alpha]_D$
15	2·35°	52·22°
1440	2·24	49·56
93600	2·02	44·89
		L
15		0·5236
1440		0·5240

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·0850 g Ammoniak.
0·4931

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. 18, 215. [2]) Berichte 28, 3078.
[3]) Recueil 14, 156 und 203. [4]) Annalen 271, 51.

Das Ammoniak in dem vorliegenden Verdünnungsgrade ergiebt ebenfalls schon im Beginn der Einwirkung auf die Lösung des Glykoseanhydrids deren sogenannte Enddrehung, welche auch im Verlauf von längerer Zeit sich nur wenig zu vermindern scheint. Die für die spezifische elektrische Leitfähigkeit erhaltenen Werte sind unsicher, der leichten Veränderlichkeit der ammoniakalischen Lösungen wegen.

Zur Beurteilung dessen, wie sich der Rotationsrückgang der Glykoselösung bei Gegenwart von Natriumkarbonat und Natriumbikarbonat gestaltet, lasse ich die mit diesen beiden Salzen gemachten Bestimmungen folgen.

Tabelle 28.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·2650 g Natriumkarbonat.

t	w	$[\alpha]_D$
15	2·33°	51·78°
1440	2·28	50·67
50400	2·27	50·44
		L
15		3·7989
1440		3·8027

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·2650 g Natriumkarbonat.
4·2675

Tabelle 29.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·2100 g Natriumbikarbonat.

t	w	$[\alpha]_D$
15	3·90°	86·67°
25	3·42	76·00
35	3·02	67·11
45	2·74	60·89
55	2·50	55·56
65	2·35	52·22
∞	2·30	51·11
		L
15		1·8094
1440		1·8707

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·2100 g Natriumbikarbonat.
1·9659

Während das Natriumbikarbonat nur eine starke Beschleunigung der Drehungsabnahme veranlasst, sich also hinsichtlich seines Einflusses analog den übrigen Salzen verhält, ergiebt das alkalisch reagierende Natriumkarbonat schon im Beginn seiner Einwirkung den Endwert der Rotationsänderung, jedoch ohne weitere erhebliche Verminderung des-

selben nach längerer Frist. Das Natriumkarbonat erscheint somit besonders geeignet zur momentanen Herstellung des Endwertes, da man hierdurch bei analytischen Arbeiten der Notwendigkeit überhoben wird, zur Bestimmung des Gehalts von Glykoselösungen diese 24 Stunden stehen zu lassen oder sie zuvor zu erwärmen.

Es erschien von Interesse noch eine weitere alkalisch reagierende Flüssigkeit auf ihren Einfluss zu untersuchen, und bestimmte ich daher auch die spezifische Drehung einer Kaliumcyanid enthaltenden Glykoselösung.

Tabelle 30.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid und 0·3256 g Kaliumcyanid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	2·44°	54·22°
25	2·30	51·11
35	2·19	48·67
45	2·12	47·11
1440	1·47	32·67
5760	1·27	28·22
56160	1·20	26·67

t	L
15	5·7055
35	5·6329
45	5·5565
55	5·5028
65	5·4481
5760	3·9838

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·3256 g Kaliumcyanid.

6·2485

In vorliegendem Fall erhält man ebenfalls eine Birotation, doch innerhalb andrer Grenzen, indem sich hier die Werte der spezifischen Drehung zwischen 54 und 27 Einheiten bewegen. Die Leitfähigkeit der Glykoselösung mit Kaliumcyanid ergiebt einen geringeren Wert, als die Lösung des Kaliumcyanids allein, und vermindert sich derselbe im Laufe von vier Tagen um ca. 31 %. Es muss hierbei bemerkt werden, dass die Lösung während dieser Zeit in einem Fläschchen mit besonders dicht schliessendem Glasstopfen aufbewahrt worden war.

Als Ergänzung zu diesen Daten gebe ich in folgender Tabelle auch die durch die Einwirkung von Natriumhydroxyd in einer Lösung des Glykosehydrats erhaltenen Werte, wobei eine der bisher angewandten Menge von Glykoseanhydrid entsprechende Quantität des Hydrats zur Anwendung gelangte.

Tabelle 31.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·4750 g Glykosehydrat und 0·2000 g Natriumhydroxyd.

t	w	$[\alpha]_D$ ber. f. d. Hydrat	$[\alpha]_D$ f. d. Anhydrid
15	2·18°	44·04°	48·44°
35	2·17	43·84	48·22
1190	1·68	33·94	37·33
1460	1·58	31·92	35·11
10080	0·28	5·66	6·22
			L
15			4·1186
15840			3·5943

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·2000 g Natriumhydroxyd.
10·1833

Beim Vergleich der vorstehenden Zahlenreihe mit derjenigen der Tabelle 25 findet man, dass der durch äquivalente Mengen Natriumhydroxyd in beiden Fällen bewirkte weitergehende Rückgang des Rotationsvermögens, bezogen auf gleiche Zeiten, für das Glykosehydrat grösser ist, als für das Glykoseanhydrid; auch der für das Hydrat gefundene Endwert ist grösser. Die spezifische Leitfähigkeit ist nur um einen geringen Betrag grösser als beim Glykoseanhydrid. Hieraus geht hervor, dass das Hydrat auch in diesem Fall sich als ein anderes Individuum verhält.

Einfluss der Säuren bei Gegenwart ihrer Neutralsalze.

Ich wende mich nun zu denjenigen Vorgängen, welche sich vollziehen, wenn man Säure und Salz zugleich in eine Lösung von Glykose bringt. Hervorgerufen sind diese Versuche dadurch, dass ich bei einer früheren Arbeit „Über den Einfluss einiger Neutralsalze auf die Katalyse des Methylacetats durch Chlorwasserstoff und Schwefelsäure“[1]) gefunden hatte, dass in allen untersuchten Fällen die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure durch hinzugefügtes Neutralsalz proportional der Menge desselben verstärkt, diejenige der Schwefelsäure annähernd proportional vermindert wird. Diese Beziehungen ergaben sich gleichmässig gültig sowohl für eine ganze Reihe von Salzen, wie für verschiedene Verdünnungsgrade und stimmen überein mit den Ergebnissen der früher auch von W. Ostwald[2]) in dieser Richtung angestellten Versuche, haben jedoch meinem Wissen nach bis jetzt noch keine völlig befriedigende

[1]) Journal f. prakt. Chemie (N. F.) **34**, 353.
[2]) Journal f. prakt. Chemie (N. F.) **23**, 209.

Erklärung gefunden[1]). Da nun bei dem Vorgang der Birotation der Glykose hinsichtlich der Einwirkung der Säuren ein Parallelismus mit der Katalyse des Methylacetats sich ergeben hat, wie ich in der ersten Abhandlung[2]) es dargelegt und auch A. Levy[3]) gefunden, so war anzunehmen, dass auch in Bezug auf die Einwirkung von Säure und Salz sich eine gewisse Ähnlichkeit der Verhältnisse würde nachweisen lassen.

Zu diesem Behuf habe ich das gleiche Verfahren, wie vordem beschrieben, eingehalten, nur mit dem Unterschiede, dass ich zu den 10 ccm der Lösung der Glykose in Wasser im 25 ccm-Kölbchen fünf Minuten nach Beginn der Lösung die entsprechende Menge der Säure und nach einer weiteren halben Minute die entsprechende Menge der Salzlösung hinzugab, mit Wasser bis zur Marke auffüllte und dann die spezifische Drehung bestimmte.

Da ich bei den folgenden Versuchen andere Konzentrationsverhältnisse, als bisher, angewendet habe, so gebe ich zuerst die für eine Lösung der Glykose allein, sowie für die Glykose mit Säure erhaltenen Werte der spezifischen Rotation und reihe sodann die Bestimmungen bei gleichzeitiger Gegenwart von Säure und Salz an. Länge des Polarisationsrohres gleich 2 Dezimeter. Temperatur 25°.

Tabelle 32.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid.

t	w	$[\alpha]_D$
5	18·00°	100·00°
15	16·95	94·17
25	15·55	86·39
35	14·43	80·17
45	13·43	74·61
55	12·58	69·89
65	11·92	66·22
∞	9·14	50·78

Tabelle 33.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid und 0·3645 g Chlorwasserstoff.

15	14·85°	82·50°
25	12·07	67·06
35	10·63	59·06

[1]) Siehe auch S. Arrhenius, Diese Zeitschr. 1, 110.

[2]) Vergl. Diese Zeitschr. 18, 212.

[3]) Diese Zeitschr. (2) 17, 301.

t	w	$[\alpha]_D$
45	10·13°	56·28°
55	9·83	54·61
65	9·65	53·61
∞	9·10	50·56

Tabelle 34.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid und 0·4903 g Schwefelsäure.

t	w	$[\alpha]_D$
15	15·13°	84·06°
25	12·37	68·72
35	11·12	61·78
45	10·35	57·50
55	9·93	55·17
65	9·67	53·72
∞	9·13	50·72

Tabelle 35.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid, 0·3645 g Chlorwasserstoff und 0·5850 g Natriumchlorid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	14·73°	81·83°
25	12·00	66·67
35	10·62	59·00
45	9·90	55·00
55	9·78	54·33
65	9·60	53·33
∞	9·43	52·39

Tabelle 36.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid, 0·3645 g Chlorwasserstoff und 1·1700 g Natriumchlorid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	14·90°	82·78°
25	12·32	68·44
35	10·85	60·28
45	10·22	56·78
55	9·92	55·11
65	9·72	54·00
∞	9·48	52·67

Tabelle 37.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid, 0·4903 g Schwefelsäure und 0·7100 g Natriumsulfat.

t	w	$[\alpha]_D$
15	15·60°	86·67°
25	13·10	72·78
35	11·50	63·89
45	10·58	58·78

t	w	$[\alpha]_D$
55	10·08°	56·00°
65	10·05	55·83
∞	9·35	51·94

Tabelle 38.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid, 0·4903 g Schwefelsäure und 1·4200 g Natriumsulfat.

t	w	$[\alpha]_D$
15	15·85°	88·06°
25	13·22	73·44
35	12·18	67·67
45	11·07	61·50
55	10·42	57·89
65	10·20	56·67
∞	9·47	52·61

Wie bei der Katalyse des Methylacetats vermindert sich auch hier die Geschwindigkeit des Vorgangs durch den Zusatz von Natriumsulfat zur Schwefelsäure, und eine noch grössere Menge des Salzes bewirkt eine weitere Verzögerung des Rotationsrückgangs der Glykose. Anders beim Natriumchlorid und Chlorwasserstoff, denn während ersteres in geringerer Menge die beschleunigende Wirkung der Säure analog wie beim Methylacetat erhöht, tritt durch die Anwesenheit einer grösseren Menge von Natriumchlorid eine Verzögerung ein. Der letztere Fall bildet eine Anomalie, denn wenn die Gegenwart von Natriumchlorid die Wirkung der Säure auf den Rückgang der spezifischen Drehung steigert, so müsste eine grössere Menge des Salzes einen noch stärkeren Einfluss ausüben, und doch tritt der entgegengesetzte Fall ein.

Wie die indifferenten organischen Stoffe in alkoholischer Lösung eine Verzögerung des Vorgangs bewirken, indem sie gewissermassen als Lösungsgenossen die sich vollziehende Konfigurationsänderung der Glykose beeinflussen und verlangsamen, so können auch die neutralen Salze durch Änderung des Lösungsmittels eine Hemmung des Verlaufs bedingen und bei gewissen Konzentrationsverhältnissen ihre eigene beschleunigende Wirkung wie diejenige der Säure paralysieren. Die unter bestimmten Umständen bei der Katalyse des Methylacetats wie auch in Bezug auf die Rotationsänderung der Glykose durch zur Säure hinzugefügtes Neutralsalz bewirkte vermehrte Geschwindigkeit des Vorgangs muss vorläufig freilich unerklärt bleiben.

Die nachfolgende Zusammenstellung der von mir gemessenen spezifischen Leitfähigkeit der Lösungen von Salz und Säure und Salz und Base mit der spezifischen Leitfähigkeit der entsprechenden Säure und

der entsprechenden Base verglichen, gewährt, wie zu ersehen, auch keinen weiteren Aufschluss und lässt ebenfalls die obige Frage offen.

Tabelle 39.

Chlorwasserstoffsäure, 1 g-Äquiv. in 40 Liter der Lösung (Wasser)	L	= 9·4667
Schwefelsäure, " " " " " " " "		= 3·7905
Natriumhydroxyd, " " " " " " " "		= 5·1199
Natriumchlorid, " " " " " " " "		= 2·6967
Natriumsulfat, " " " " " " " "		= 2·4610
Chlorwasserstoff und Natriumchlorid, beide Verbindungen zu je einem g-Äquivalent in 40 Liter der Lösung (Wasser)	L	= 11·7297
Schwefelsäure und Natriumsulfat, beide Verbindungen zu je einem g-Äquivalent in 40 Liter der Lösung (Wasser)		= 5·2142
Natriumhydroxyd und Natriumchlorid, beide Verbindungen zu je einem g-Äquivalent in 40 Liter der Lösung (Wasser)		= 7·5526
Natriumhydroxyd und Natriumsulfat, beide Verbindungen zu je einem g-Äquivalent in 40 Liter der Lösung (Wasser)		= 7·1943

Die Lösung, welche Chlorwasserstoff und Natriumchlorid gleichzeitig enthält, ergiebt eine geringere spezifische Leitfähigkeit als die Summe der Leitfähigkeit der einzelnen Verbindungen, gleichwie die Lösung, welche Schwefelsäure und Natriumsulfat enthält, einen geringeren Wert aufweist als die Summe der Komponenten. Beim Natriumchlorid und Natriumsulfat zeigt die Paarung mit Natriumhydroxyd ebenfalls eine geringere Leitfähigkeit, als der Summe der Komponenten entspricht, und dennoch ergiebt die Gegenwart beider Lösungsgenossen eine Beschleunigung der Rotationsänderung der Glykoselösung gegenüber der Einwirkung des Natriumhydroxydes allein, wie aus dem Vergleich der beiden folgenden Tabellen mit der Tabelle 25 hervorgeht.

Tabelle 40.

In 100 g der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid, 0·2000 g Natriumhydroxyd und 0·2925 g Natriumchlorid.

t	w	$[\alpha]_D$
15	2·35°	52·22°
35	2·33	51·78
1090	1·75	38·89
14420	— 0·08	— 1·78

Tabelle 41.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Glykoseanhydrid, 0·2000 g Natriumhydroxyd und 0·3550 g Natriumsulfat.

15	2·40°	53·33°
350	2·05	45·56
1280	1·50	33·33
14750	0·07	1·56

Das Verschwinden der Rechtsdrehung vollzieht sich, wie ersichtlich, bei beiden Versuchen bereits im Lauf von etwa zehn Tagen, während eine so weitgehende Reaktion durch die gleiche Menge Natriumhydroxyd allein erst in viel längeren Zeiträumen zu Tage tritt. Eine eingehendere Prüfung dieser Verhältnisse, d. h. der durch die Gegenwart von Salzen veränderten Wirkung der Alkalien, beabsichtige ich demnächst.

Die im vorhergehenden behandelten Reaktionen sind offenbar komplizierterer Natur und werden sich eventuell erst überblicken lassen, wenn man die aufeinander reagierenden Stoffe und deren Mengenverhältnisse noch mehr variiert und die spezifische Drehung in diesen Fällen bestimmt.

Als ein weiteres Beispiel zur Illustration der erwähnten Verhältnisse können folgende Beobachtungen dienen. Starke Säuren üben auf die Multirotation der Glykose den gleichen beschleunigenden Einfluss aus wie bei der Katalyse des Methylacetats, der Inversion der Saccharose und anderen zeitlich langsam verlaufenden chemischen Vorgängen. Die Untersuchung der Einwirkung schwacher Säuren auf den Rotationsrückgang des Traubenzuckers ist insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als durch die Säuren in konzentrierterer Lösung eine tiefer gehende chemische Einwirkung veranlasst werden könnte, in verdünnterer Lösung hingegen der Einfluss naturgemäss sich erst in relativ langen Zeiträumen äussern würde, während die Glykoselösung allein bei Anwendung selbst niedrigerer Temperaturen im Verlauf von ca. 24 Stunden bereits ihren Endwert erreicht. Diese Umstände erschwerten mir in ganz erheblichem Grade die Erlangung einigermassen befriedigender Werte sogar für den Einfluss der starken Säuren, weswegen auch die Messung des zeitlichen Verlaufs der Multirotation zur Bestimmung von Affinitätskoëffizienten nicht zu empfehlen ist, da die zu diesem Zwecke von W. Ostwald begründeten Methoden, wie die Katalyse des Methylacetats, die Inversion des Rohrzuckers und andere eine weit bequemere Handhabung darbieten und bedeutend genauere Ergebnisse gewährleisten.

Ich habe es darum auch bei den vorangegangenen und folgenden Bestimmungen unterlassen, die erhaltenen Werte durch Kontrollversuche zu verifizieren. Ein jeder der mitgeteilten Werte ist ja das Ergebnis von mindestens drei Beobachtungen, und dürften daher die erhaltenen Daten der Wahrheit ziemlich nahe kommen, wenngleich ich der vorliegenden Arbeit im wesentlichen nur eine orientierende Bedeutung beimessen mag und die gegebenen Werte bloss den Charakter einer qualitativen Untersuchung beanspruchen sollen.

Einfluss einiger schwacher Säuren.

In folgendem gebe ich die von mir für die spezifische Drehungsänderung der Glykoselösung bei Gegenwart von Essigsäure und Propionsäure bei einer Temperatur von 25° erhaltenen Zahlen. Die Länge des Polarisationsrohres war 2 dm.

Tabelle 42.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid und 0·6000 g Essigsäure.

t	w	$[\alpha]_D$
15	17·25°	95·83°
25	15·93	88·50
35	14·70	81·67
45	13·92	77·33
55	13·03	72·39
65	12·37	68·72
∞	9·33	51·83

Tabelle 43.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid und 0·7000 g Propionsäure.

15	17·32°	96·22°
25	15·98	88·78
35	14·73	81·83
45	13·90	77·22
55	13·07	72·61
65	12·42	69·00
∞	9·28	51·56

Wie ersichtlich, bewirken beide Säuren unter diesen Umständen eine Verzögerung der Rotationsverminderung der Glykoselösung. Es zeigt sich hierbei, dass die in anderen Fällen beschleunigende Wirkung dieser Säuren in das Gegenteil umgekehrt wird, voraussichtlich, weil auch hier die Gegenwart der Säuren eine Änderung des Lösungsmittels herbeiführt und sich der Einfluss des letzteren unter diesen Versuchsbedingungen stärker geltend macht, als das Beschleunigungsvermögen der schwachen Säuren.

Eine solche Änderung des Lösungsmittels, als deren Ergebnis abermals eine Verzögerung des Verlaufs der Multirotation hervorgeht, giebt auch eine bei 15° mit Schwefelwasserstoff gesättigte wässrige Lösung. Rohrlänge gleich 2 dm, Temperatur 25°.

Tabelle 44.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid und Schwefelwasserstoff.

t	w	$[\alpha]_D$
15	17·58°	97·67°
25	15·87	88·17
35	14·90	82·78
45	14·05	78·06
55	13·50	75·00
65	13·22	73·44

Die konstante Drehung liess sich in diesem Fall nicht ermitteln, da eine schon während der letzten Ablesungen sich zeigende und allmählich fortschreitende Trübung der Flüssigkeit sich geltend machte, welche eine spätere Beobachtung ausschloss.

An diese Versuche reihe ich noch eine Bestimmung des spezifischen Rotationsrückganges der Glykoselösung bei Gegenwart von Kakodylsäure an. Zu 2·5000 g Glykoseanhydrid in 10 ccm Wasser gelöst, wurden fünf Minuten nach Beginn der Lösung 10 ccm einer Lösung von Kakodylsäure (den vierten Teil eines Grammäquivalents im Liter enthaltend) hinzugefügt und mit Wasser bis zur Marke des 25 ccm-Kölbchens nachgefüllt. Diese Lösung ergab für die spezifische Drehung folgende Werte Rohrlänge gleich 2 dm, Temperatur 25°.

Tabelle 45.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid und 1·3800 g Kakodylsäure.

15	16·85°	93·61°
25	15·08	83·78
35	13·67	75·94
45	12·75	70·83
55	11·90	66·11
65	11·50	63·89
∞	9·50	52·78

Das vorliegende Ergebnis ist darum besonders bemerkenswert, weil die wässrige Lösung der Kakodylsäure die Elektrizität so gut wie gar nicht leitet, mithin diese Verbindung als eine überaus schwache Säure aufzufassen ist, obgleich dieselbe bekanntlich mit Basen krystallisierbare Salze bildet und sich scharf titrieren lässt. Auf den Multirotationsvorgang der Glykose wirkt die Kakodylsäure nun relativ stark beschleunigend und zwar in einem solchen Masse, dass die vorhin besprochene verzögernde Wirkung durch Änderung des Lösungsmittels, wie sie selbst bei Verbindungen mit typischem Säurecharakter, der Essigsäure und Propionsäure, sich geltend machte, hier völlig aufgehoben erscheint.

Als prägnantes Beispiel für die durch Änderung des Lösungsmittels in vorher angedeutetem Sinne hervorgerufene Verzögerung des Rotationsrückganges der Glykose in wässriger Lösung mag noch der folgende bei Gegenwart von reinem Rohrzucker angestellte Versuch gelten. Derselbe ist in der Weise angesetzt worden, dass im 25 ccm-Kölbchen zu 2·2500 g Glykoseanhydrid 10 ccm Wasser, fünf Minuten nach Beginn der Lösung 10 ccm einer Lösung von reinem Kandiszucker (42·75 g in 100 ccm) hinzugefügt und hierauf mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt wurde. Rohrlänge gleich 2 dm, Temperatur 25°.

Tabelle 46.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 17·1000 g Saccharose.

t	w	$[\alpha]_D$
	23·75°	69·44°

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid und 17·1000 g Saccharose.

t	w	$[\alpha]_D$
15	41·33° — 23·75° = 17·58°	97·67°
25	40·23 „ = 16·48	91·56
35	38·87 „ = 15·12	84·00
45	38·10 „ = 14·35	79·72
55	37·28 „ = 13·53	75·17
65	36·43 „ = 12·68	70·44
∞	32·85 „ = 9·10	50·56

Man überzeugt sich durch den Vergleich der vorstehenden Daten mit der Tabelle 31, dass bei Gegenwart von Rohrzucker thatsächlich die Drehungsverminderung der Glykoselösung verzögert wird.

Was die im Beginn der vorliegenden zweiten Abhandlung mitgeteilte Wirkung der verschiedenen Neutralsalze auf den Multirotationsvorgang der Glykose betrifft, muss man sich eingestehen, dass man die gefundenen Thatsachen auf Grund der vorhandenen Theorien sich nicht zu erklären vermag. Will man sich eine Vorstellung von den einschlägigen Verhältnissen machen, so ist man gezwungen, vorläufig zur Hypothese zu greifen, in der Hoffnung, dass die Zukunft für dieselbe eine Bestätigung bringen werde.

Wie die Änderung des Lösungsmittels als Erklärung für den verzögernden Einfluss der chemisch indifferenten organischen Stoffe in alkoholischer Lösung gelten kann, so wurde auf Grund dieser Anschauung beim Beginn der Versuche eine Hemmung des Rotationsrückganges der Glykose in wässriger Lösung erwartet. Die Ergebnisse der ersten Messungen, welche statt dessen eine Beschleunigung des Vorgangs erwiesen, erschienen demnach zuerst als Ausnahmen, bis aus der Summe von Ausnahmen schliesslich die Regel wurde, dass alle untersuchten Neutral-

salze mit alleiniger Ausnahme des Natriumchlorids, sowie auch die alkalisch reagierenden Flüssigkeiten bei den angewendeten Konzentrationsverhältnissen eine beschleunigende Wirkung ausüben.

Wie die starken Säuren proportional der Konzentration ihrer Wasserstoffionen die Beschleunigung des Rotationsrückganges der Glykoselösung bewirken, so ist diese natürlich bei den Alkalien auf Rechnung der Hydroxylionen zu setzen, welche unter gewissen Umständen einen noch weitergehenden Einfluss ausüben als die Wasserstoffionen der Säuren. Wie kommt aber nun die beschleunigende Wirkung der Salze zustande?

Eine Bildung komplexer Verbindungen der Glykose mit den untersuchten Salzen von verschiedenstem Typus muss bei der geringen Reaktionsfähigkeit der ersteren als unwahrscheinlich ausgeschlossen werden. Zwar entstehen die bekannten Doppelverbindungen der Glykose beim Krystallisieren aus gemischten Lösungen, doch ist damit ja die Existenz von molekularen Additionsprodukten in einer Lösung noch keineswegs bewiesen[1]). Selbst wenn man nun aber in der Lösung solche Verbindungen annehmen wollte, so wäre immer noch kein Grund dafür vorhanden, dass sie auch die Multirotation besässen, und ferner, dass sich diese Multirotation schneller vollzöge als bei der Glykose allein. Vielmehr zeigt das im Beginn dieser Abhandlung mitgeteilte Beispiel einer Lösung von Glykosenatriumchlorid eine Verzögerung des Rotationsrückganges, also die entgegengesetzte Erscheinung.

Kann man sich über den Mechanismus des eigentümlichen Verhaltens der Neutralsalze auch verschiedene Vorstellungen machen, so sei doch darauf hingewiesen, dass die Hydrolyse der Neutralsalze hierbei eine hervorragende Rolle zu spielen scheint. Je nach der Natur der das Salz bildenden Base oder Säure würde demnach bald der basische, bald der saure Charakter vorherrschen, würde die Konzentration der durch die Hydrolyse entstehenden Hydroxylionen oder Wasserstoffionen den Verlauf des Vorgangs mehr oder weniger beschleunigen und würden die am meisten hydrolytisch gespaltenen Salze den stärksten Einfluss ausüben. Letzteres scheint thatsächlich der Fall zu sein, indem zum Beispiel die bekanntlich am meisten gespaltenen Magnesiumsalze auch die grösste Beschleunigung bewirken. Freilich bliebe bei dieser Annahme noch das abweichende Verhalten des Natriumchlorids bestehen, doch erschiene es plausibel, dass in letzterem die Natriumionen und Chlorionen sich in einem Gleichgewichtszustande befänden, mithin auch die Hydroxylionen und Wasserstoffionen, wodurch die beschleunigende Wirkung

---

[1]) Vergl. S. **Arrhenius**, Diese Zeitschr. **2**, 500 (1888).

aufgehoben würde, durch die Gegenwart des Natriumchlorids daher nur eine Veränderung des Lösungsmittels vor sich gehe, welche den verzögernden Verlauf der Rotationsänderung veranlasse. Da die experimentelle Prüfung der hier in Frage kommenden Verhältnisse noch nicht zum Abschluss gelangt ist, so werden weitere Mitteilungen hierüber vorbehalten.

Ob die durch den Einfluss von Natriumhydroxyd, Ammoniak und Kaliumcyanid unterhalb des Wertes 50 sich fortsetzende Drehungsverminderung etwa dem successiven Übergang der Glykose in eine linksdrehende Modifikation zuzuschreiben oder das Ergebnis einer die optische Aktivität allmählich zerstörenden Wirkung ist, mag vorläufig unentschieden bleiben, doch deutet die gleichzeitig sich vermindernde spezifische elektrische Leitfähigkeit wohl mehr auf die letztere hin. Es darf hierbei nicht unerwähnt bleiben, dass eine nochmalige Bestimmung der spezifischen Drehung der mit Natriumhydroxyd ($^1/_{20}$-normal) angesetzten Glykoselösung (2·2500 g Glykoseanhydrid in 100 ccm der Lösung) nach 92 Tagen einen Winkel von — 0·23° ergab, gleich einer Drehung von — 5·11°. Da jedoch in der Lösung in der langen Zeit eine geringe Wucherung von Pilzen stattgefunden hatte, so ist es zweifelhaft, ob die letztere oder das Natriumhydroxyd die Bildung einer linksdrehenden Verbindung bewirkt hat. Eine weitere Prüfung dieser Erscheinung zur Entscheidung der Frage behalte ich mir vor.

Die Ursache der parallel verlaufenden Verminderung der spezifischen Drehung unterhalb des Wertes 50, wie der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf die Glykose könnte auch hier eine successive vor sich gehende Zersetzung sein.

Die in meiner ersten Abhandlung mitgeteilte eigentümliche Thatsache, dass Chlorwasserstoff in absolutem Methylalkohol selbst in sehr verdünnter Lösung bei längerer Einwirkung das allmähliche Verschwinden der optischen Aktivität sowohl des Glykoseanhydrids wie des Glykosehydrats zeitigt, bot die Veranlassung zu den folgenden Versuchen.

Zu 0·4620 g Glykoseanhydrid im 50 ccm-Kölbchen wurden 25 ccm chlorwasserstoffhaltigen wasserfreien Methylalkohols (1 Grammäquivalent Chlorwasserstoff in 25 Liter Methylalkohol) hinzugefügt und hierauf nach erfolgter Lösung der Glykose mit Wasser bis zur Marke nachgefüllt. Bei einem zweiten sonst in gleicher Weise angesetzten Versuch gelangten 0·5082 g Glykosehydrat, der vorher genommenen Menge Anhydrid entsprechend, im 50 ccm-Kölbchen zur Anwendung. Diese beiden Lösungen gaben für die spezifische Drehung nachstehende Werte. Die Länge des Polarisationsrohres war 5 dm, die Temperatur ca. 20°.

Tabelle 47.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol + Wasser) 0·9240 g Glykoseanhydrid und 0·0729 g Chlorwasserstoff.

t	w	$[\alpha]_D$
20	4·122°	89·22°
25	3·991	86·39
35	3·823	82·75
50	3·539	76·60
∞	2·517	54·48

Tabelle 48.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol + Wasser) 1·0164 g Glykosehydrat und 0·0729 g Chlorwasserstoff.

t	w	$[\alpha]_D$ f. d. Hydrat ber.	$[\alpha]_D$ f. d. Anhydrid ber.
20	4·581°	90·16°	99·16°
25	4·534	89·22	98·14
35	4·153	81·72	89·89
50	3·920	77·13	84·85
∞	2·566	50·49	55·54

Bei den vorliegenden beiden Versuchen vermochte wegen räumlicher Beschränkung die Anordnung nicht so getroffen zu werden, dass durch Verbindung des Polarisationsrohres mit einem Thermostaten eine gewisse Konstanz der Temperatur erhalten werden konnte. Die infolgedessen nicht zu umgehenden Temperaturschwankungen machten sich während der Ausführung dieser Bestimmungen in erheblicherem Masse geltend als bei den Beobachtungen der rein alkoholischen Lösungen, da bei Anwendung der letzteren der Vorgang ungemein viel langsamer verläuft. Den für die spezifische Rotation erhaltenen Werten haftet demgemäss eine gewisse Unsicherheit an, doch können dieselben immerhin als genügend genau betrachtet werden, um zu konstatieren, dass der Zusatz von Wasser zur Lösung des Chlorwasserstoffs in Methylalkohol nur eine beschleunigende Wirkung ausübt. Diese ist indessen geringer als die Wirkung der rein wässrigen Chlorwasserstofflösung, entsprechend dem geringeren Dissociationsgrade der Säure in Methylalkohol, d. h. entsprechend der verminderten Konzentration der Wasserstoffionen. Das allmähliche Verschwinden der Rotation bei länger dauernder Einwirkung von Chlorwasserstoff in absolutem Methylalkohol tritt bei einem Zusatz von Wasser zu einer solchen Lösung nicht ein, wie wiederholte Kontrollbestimmungen des Endwertes der spezifischen Drehung ergaben.

Bei der Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit gleich zusammengesetzter Lösungen wie die vorhergehenden, sowie sol-

cher, welche nur Chlorwasserstoff und Methylalkohol neben der Glykose in Lösung erhielten, gebe ich zum Vergleich auch noch die Leitfähigkeit der eben genannten Lösungen ohne Glykose. Ferner habe ich der Übersichtlichkeit wegen die Leitfähigkeit von absolutem Methylalkohol, chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol, chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol und Wasser, $^1/_{50}$-normaler Chlorwasserstoffsäure und von Glykoseanhydrid und Glykosehydrat in Methylalkohol bestimmt. Die Leitfähigkeit der in Bezug auf Rotation sich ändernden Lösungen ist bei Beginn des Versuchs und nach Verlauf einer gewissen Zeit (t in Minuten) gemessen worden. Die folgende Tabelle giebt die Zusammenstellung der erhaltenen Werte.

Tabelle 49.

	t	L
Methylalkohol		0·1026
In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 0·0729 g Chlorwasserstoff		0·9616
In 100 ccm der Lösung (1 Methylalkohol + 1 Wasser) 0·0729 g Chlorwasserstoff		1·7840
In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·0729 g Chlorwasserstoff		7·5602
In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 0·9240 g Glykoseanhydrid		
	40	0·1084
	11520	0·1091
In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 0·9240 g Glykoseanhydrid und 0·0729 g Chlorwasserstoff		
	30	0·9023
	28800	0·9326
In 100 ccm der Lösung (1 Methylalkohol + 1 Wasser) 0·9240 g Glykoseanhydrid und 0·0729 g Chlorwasserstoff		
	60	1·7604
	7200	1·7652
In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 1·0164 g Glykosehydrat		
	40	0·1093
	12960	0·1132
In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 1·0164 g Glykosehydrat und 0·0729 g Chlorwasserstoff		
	40	0·9180
	7200	0·9188
In 100 ccm der Lösung (1 Methylalkohol + 1 Wasser) 1·0164 g Glykosehydrat und 0·0729 g Chlorwasserstoff		
	20	1·7585
	7200	1.7632

Das Durchmustern der vorstehenden Zahlenreihe ergiebt zunächst, dass die Dissociation des Chlorwasserstoffs durch die Gegenwart einer dem Wasser gleichen Menge von Methylalkohol erheblich vermindert wird, und dass in absolutem Methylalkohol für die gleiche Konzentration von $^1/_{50}$ Grammäquivalent HCl im Liter der Wert nur ungefähr

13·7 % desjenigen der wässrigen Lösung beträgt[1]). Die Leitfähigkeit der rein alkoholischen Chlorwasserstofflösung beträgt ca. 53·9 % der zur Hälfte Wasser enthaltenden Lösung, und durch die Gegenwart von Glykoseanhydrid, wie auch von Glykosehydrat, wird dieses Verhältnis kaum geändert, wohl aber weisen beide Lösungen etwas geringere Werte wie die nicht Glykose enthaltenden auf. Der Dissociationsgrad der letzteren wird also durch die Anwesenheit von Glykose ein wenig vermindert, was zu erwarten war.

Da Chlorwasserstoff in zur Hälfte mit Wasser verdünntem Methylalkohol nun auch eine minder beschleunigende Wirkung als in der wässrigen Lösung von derselben Konzentration auf den Rotationsverlauf der Glykose ausübt, so wäre demnach die Voraussetzung vollauf berechtigt, dass die gleiche Menge Chlorwasserstoff in absolutem Methylalkohol den Vorgang in noch geringerem Masse beeinflusst. Der Versuch hat indes das Gegenteil bewiesen, indem, wie schon erwähnt, bei Anwendung der letzteren Lösung nicht nur eine noch grössere Beschleunigung erfolgt, sondern die Reaktion sich noch weiter fortsetzt und allmählich die optische Aktivität sowohl des Glykoseanhydrids, wie des Glykosehydrats vernichtet wird.

Einen kleinen Gewinn vermögen wir aber doch durch die Bestimmungen der entsprechenden Leitfähigkeit der Lösungen zu konstatieren, denn wir sehen in diesem Fall, dass unter gewissen Umständen die Beobachtung der optischen Verhältnisse einen tieferen Einblick in physikalisch-chemische Vorgänge gewähren kann, als die sonst so überaus empfindliche Methode der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Da es wünschenswert erschien, die bereits früher von mir experimentell bewiesene Thatsache, der zufolge der Rotationsverlauf, wie auch die konstante Drehung sich vom Lösungsmittel abhängig zeigen, noch durch ein weiteres Beispiel zu erhärten, so lasse ich noch einige mit Aceton in dieser Richtung ausgeführte Versuche folgen.

Von Pribram sind Bestimmungen über die Beeinflussung der konstanten Rotation der Glykose durch Aceton veröffentlicht worden[1]), ob er auch eine etwaige Änderung des Rotationsverlaufs durch Aceton bestimmen wollte, geht aus seiner Mitteilung nicht klar genug hervor.

Die nachstehenden Versuche, welche den Einfluss von Aceton auf wässrige Lösungen der Glykose darlegen sollen, sind folgendermassen angeordnet worden. Zu je 0·9275 g Glykoseanhydrid im 50 ccm-Kölb-

[1]) Vergl. Kablukoff, Diese Zeitschr. 4, 429.

[2]) Berl. Berichte 21, 2601.

chen wurden 12·5 ccm, 25 ccm und 37·5 ccm durch Kaliumkarbonat völlig entwässerten Acetons gegeben, sodann 10 ccm Wasser um die Lösung der Glykose zu bewirken, und hierauf mit Wasser bis zur Marke nachgefüllt. Zur Bestimmung der spezifischen Rotation wurde ein Rohr von 5 dm Länge benutzt. Die Zeit ist wie bisher vom Zusammentreffen des ersten Tropfens Aceton mit der Glykose gerechnet worden. Die Temperatur war ca. 20°.

Tabelle 50.

In 100 ccm der Lösung (1 Aceton + 3 Wasser) 1·8550 g Glykoseanhydrid.

t	w	$[\alpha]_D$
10	8·113°	87·47°
15	7·956	85·78
25	7·780	83·88
35	7·582	81·75
55	7·120	76·75
75	6·845	73·80
∞	5·061	54·57

Tabelle 51.

In 100 ccm der Lösung (1 Aceton + 1 Wasser) 1·8550 g Glykoseanhydrid.

t	w	$[\alpha]_D$
10	8·365°	90·19°
15	8·247	88·92
25	8·096	87·28
35	7·959	85·81
55	7·733	83·37
75	7·502	80·88
∞	5·232	56·41

Tabelle 52.

In 100 ccm der Lösung (3 Aceton + 1 Wasser) 1·8550 g Glykoseanhydrid.

t	w	$[\alpha]_D$
10	8·411°	90·68°
15	8·327	89·78
25	8·311	89·61
35	8·294	89·42
55	8·152	87·89
75	8·017	86·44
∞	5·423	58·47

Da auch bei diesen Versuchen die Verhältnisse es nicht gestatteten, während der Ausführung der Messungen eine vollständig konstante Temperatur einzuhalten, so können die erhaltenen Werte nur mit Vorbehalt gegeben werden und eignen sich daher nicht zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten. Die Analogie des Rotationsverlaufs dieser acetonhaltigen wässrigen Lösungen mit demjenigen der früher unter-

suchten alkoholhaltigen wässrigen Lösungen der Glykose tritt aber trotzdem ersichtlich genug hervor. Denn wie die letzteren durch vermehrten Zusatz von Alkohol eine Verzögerung des Rotationsrückgangs aufweisen[1]), so zeitigt auch hier der grössere Gehalt an Aceton eine Hemmung der Drehungsverminderung. Die alkoholischen Lösungen geben mit steigender Alkoholmenge annähernd proportional einen höheren Endwert, der das Maximum im absoluten Alkohol erreicht, und auch bei den Lösungen mit Aceton steigt mit dem grösseren Gehalt an demselben, wie aus den Tabellen hervorgeht, der Endwert annähernd proportional.

Die von Pribram[2]) gemachte Wahrnehmung, dass Glykoselösungen, welche Aceton enthalten, nach einiger Zeit ein allmähliches Ansteigen des Endwertes zeigten, kann ich zu meinem Bedauern, so interessant eine solche Thatsache auch wäre, nicht bestätigen. Ich habe, um diese Angabe zu prüfen, die acetonhaltigen Lösungen in Fläschchen mit besonders gut eingeschliffenen Glasstopfen (um eine Verdunstung von Aceton zu verhüten) aufgehoben und wiederholt nach verschiedenen Zeiträumen gemessen, doch blieb der Endwert bei allen drei Lösungen konstant. Eine Umkehr des Phänomens findet also nicht statt, und kann dieselbe bei den Versuchen Pribrams nur scheinbar hervorgerufen worden sein, möglicherweise durch eine während der Versuchsdauer stattgehabte Verflüchtigung des leicht flüchtigen Acetons, infolge deren die Lösungen relativ konzentrierter wurden und darum successive einen höheren Wert der spezifischen Enddrehung ergaben.

Im Wasser, im Methylalkohol und Äthylalkohol als Lösungsmittel für die Glykose haben wir Hydroxylverbindungen, es war mir daher darum zu thun, wie ich es für Lösungen der Glykose in absolutem Methylalkohol und Äthylalkohol durchgeführt habe, auch für absolutes Aceton, als einem anders konstituierten, die Karbonylgruppe enthaltenden Lösungsmittel ebenfalls die Multirotation und den Endwert der Glykose zu bestimmen. Doch muss ich leider bekennen, dass meine Bemühungen in dieser Richtung nur zum Teil einen Erfolg aufzuweisen haben, da die Glykose in absolutem Aceton zwar nicht unlöslich, wie Pribram behauptet, wohl aber nur minimal löslich ist. Die Versuche, etwas grössere Mengen in Lösung zu bekommen, misslangen, gleichviel ob ich das aufs feinste gepulverte und durch feinste Seidengaze gebeutelte Glykoseanhydrid mit Aceton kräftigst schüttelte, oder durch vorheriges Verreiben mit demselben in einem Achatmörser eine noch grössere Zerteilung des Pulvers zu erlangen mich bemühte mit darauf

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. **18**, 199 u. 200. [2]) Vergl. Berichte **21**, 2601.

folgendem Schütteln, selbst bei längerem Kochen mit Aceton, um wenigstens zur Bestimmung des Endwertes eine grössere Konzentration zu erreichen, war das Ergebnis kein günstigeres. Es können daher die nachfolgend gegebenen Werte der kleinen Winkel wegen nicht als quantitative gelten, mögen aber immerhin wenigstens zur Orientierung über das Verhalten der Glykose in absolutem Aceton zur Mitteilung gelangen.

Ein Versuch in der Weise angestellt, dass die Glykose 60 Minuten mit Aceton geschüttelt, schnell filtriert, in das 5 dm lange Rohr gebracht und polarisiert wurde, ergab folgende Werte.

Tabelle 53.

In 100 ccm der Lösung (Aceton) 0·0361 g Glykoseanhydrid.

t	w	$[\alpha]_D$
70	0·159°	88·08°
11520	0·122	67·59

Es muss bemerkt werden, dass auch bei diesen Versuchen, wie bei den früheren mit absoluten Alkoholen, die Menge der gelösten Glykose durch Abdunsten von 20 ccm der betreffenden Lösung in einem Glasschälchen, Trocknen des Rückstandes im Exsikkator über Schwefelsäure und Wägen, bis das Gewicht konstant blieb, bestimmt worden ist.

Bei einem zweiten Versuch wurde das gleiche Verfahren, wie soeben beschrieben, eingehalten, nur mit dem Unterschiede, dass die Glykose zuerst mit Aceton verrieben worden war. Unter t gleich ∞ ist das Mittel aus mehreren nach Verlauf längerer Zeiten gemachten Beobachtungen gegeben.

Tabelle 54.

In 100 ccm der Lösung (Aceton) 0·0438 g Glykoseanhydrid.

t	w	$[\alpha]_D$
90	0·190°	86·76°
∞	0·145	66·21

Der dritte Versuch giebt die spezifische Drehung einer Lösung von Glykose in Aceton, entstanden durch 45 Minuten langes Kochen mit demselben.

Tabelle 55.

In 100 ccm der Lösung (Aceton) 0·0535 g Glykoseanhydrid.

t	w	$[\alpha]_D$
90	0·176°	65·79°

Um zu bestimmen, dass während der Lösung in Aceton mit der Glykose keine Veränderung vor sich gegangen, wurden 80 ccm der Lösung vom vorigen Versuch successive in demselben kleinen Glasschälchen abgedampft, durch Lösen des Rückstandes in Wasser quantitativ in ein 25 ccm-Kölbchen gebracht, bis zur Marke aufgefüllt und in einem 2 dm langen Rohr polarisiert.

Tabelle 56.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·1712 g Glykoseanhydrid.

t	w	$[\alpha]_D$
60	0·181°	52·86°

Trotz der minimalen Drehungswinkel kann man die vorliegenden Versuche einigermassen gelten lassen, somit wäre die Existenz einer Multirotation der Glykose auch in einer Lösung in absolutem Aceton erbracht. Die vorher erwähnte Analogie hinsichtlich der Rotationsänderungen der acetonhaltigen wässerigen Lösungen der Glykose mit den entsprechenden alkoholischen Lösungen gewährt einer Analogie der Lösung der Glykose in reinem Aceton den rein alkoholischen Lösungen der Glykose gegenüber ja auch eine gewisse Basis.

Behufs etwaiger Entkräftung des Einwandes, dass in den Lösungen des Glykoseanhydrids in absolutem Methylalkohol und Aceton die Multirotation vielleicht auf einer successive vor sich gehenden Bildung von Verbindungen der Glykose mit dem Alkohol, bezw. dem Aceton beruhe, wie auch, um für die Lösung in letzterem einen sicheren Endwert zu erhalten, der vielleicht grösseren Löslichkeit bei höherer Temperatur wegen, versuchte ich die spezifische Drehung solcher Lösungen auch bei 50° zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde das Polarisationsrohr mit einem grossen Gefäss aus Steinzeug, in welchem Wasser auf 50° gehalten wurde, verbunden. Letzteres floss während der Versuchsdauer in schnellem Laufe durch den Wassermantel des Rohres.

Zwar erwies sich die Messung der spezifischen Rotation der Lösung der Glykose in absolutem Methylalkohol schwierig, ergab aber wenigstens bis auf Zehntelgrade übereinstimmende Werte, als deren Mittel aus neun Beobachtungen folgende Zahl hervorging. Länge des Polarisationsrohres gleich 4 dm. Temperatur 50°.

In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 0·9000 g Glykoseanhydrid.

w	$[\alpha]_D$
2·128°	59·11°

Der entsprechende Mittelwert der von mir bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 20°) bestimmten Lösung der Glykose in absolutem Methylalkohol ist $[\alpha]_D$ gleich 62·13°, woraus sich ergiebt, dass einerseits die spezifische konstante Rotation innerhalb ziemlich erheblicher Temperaturunterschiede nur geringe Änderungen aufweist, andererseits infolge der annähernden Übereinstimmung der bei 20° und 50° erhaltenen Werte auch die Existenz eines Alkoholats des Glykoseanhydrids in der Lösung desselben in absolutem Methylalkohol unwahrscheinlich ist. Die

Bestimmung der spezifischen Drehung einer Lösung des Glykoseanhydrids in Aceton bei 50° gelang nicht des niedrigen Siedepunkts des letzteren wegen.

Um zu konstatieren, ob die Drehung einer wässerigen Lösung der Glykose mit steigender Temperatur sich ändert, mag noch die unter denselben Umständen bei 50° in einem 2 dm langen Rohr bestimmte, ebenfalls als Mittel aus neun Winkeleinstellungen resultierende spezifische Rotation dienen.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Glykoseanhydrid.

w	$[\alpha]_D$
9·137°	50·76°

Bei ca. 20° ergiebt das Mittel der von mir ausgeführten Bestimmungen die spezifische Enddrehung $[\alpha]_D$ gleich 50·62° für das Glykoseanhydrid. Wie man sieht, ist der Wert nahezu identisch mit dem bei 50° erhaltenen. Da ich bei meinen früheren Messungen bei 3° den gleichen Endwert gefunden habe, so ergeben auch meine Beobachtungen keine wesentliche Änderung für die konstante Drehung der Lösungen des Glykoseanhydrids bei wechselnder Temperatur[1]), während die allmählich sich vollziehende Drehungsverminderung durch eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt, durch eine Erniedrigung derselben verzögert wird.

Dass alle in dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnisse in keinem Widerspruche stehen zu der am Schluss der vorigen gemachten Annahme der successive sich vollziehenden Konfigurationsänderung der Glykose, als Ursache der Multirotation ihrer Lösungen, vielmehr eine weitere Begründung dieser Anschauung involvieren, scheint mir bewiesen. Dennoch habe ich, um das hier vorliegende Phänomen möglichst allseitig zu beleuchten und die bis dahin von verschiedenen Forschern acceptierte und verteidigte Hypothese über die Multirotation der Glykose, der zufolge sie in einer Hydratisierung der letzteren bestehe, namentlich im Hinblick auf die Hydrattheorie überhaupt, welche zur Erklärung so mancher Erscheinungen herangezogen wird, noch einige Versuche wider diese Hypothese ins Feld zu führen. Diese bestehen in der Bestimmung der relativen inneren Reibung sowohl wässeriger als auch alkoholischer Lösungen des Glykoseanhydrids und Glykosehydrats.

Zur Ausführung der betreffenden Messungen bediente ich mich des von W. Ostwald[2]) angegebenen, in einem grossen Gefäss mit Wasser

---

[1]) Vergl. Lippmann, Berichte **13**, 1815 und Urech, Berichte **17**, 1547.
[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **1**, 550.

befindlichen Apparates und eines vorzüglich funktionierenden Chronographen. Für einen jeden Versuch wurden mittels Pipette 2·5 ccm in das Messgefäss gegeben. Die Temperatur, bei welcher die Bestimmungen erfolgten, wurde genau auf 20° gehalten. Für die Berechnung des numerischen Wertes der inneren Reibung diente die bekannte Formel

$$\eta = \frac{st}{ST}.$$

In derselben bedeutet

s = das spezifische Gewicht der Lösung,
t = Ausflusszeit der Lösung, gerechnet in Sekunden,
S = spezifisches Gewicht des Wassers = 1,
T = die Ausflusszeit des Wassers.

Das spezifische Gewicht der Lösungen habe ich in einem kleinen Sprengelschen, von W. Ostwald[1]) modifizierten Pyknometer, dessen Inhalt bei genau 20° 2·1228 g Wasser betrug, bei Einhaltung der gleichen Temperatur bestimmt.

Die grosse Sicherheit und auch Genauigkeit (vorausgesetzt, dass man die Temperatur vollständig konstant erhält), welche diese Methode gewährt, macht es möglich, auch geringe Reibungsunterschiede exakt zu bestimmen. Es gereichte mir zur grossen Befriedigung, bei einigen zuvor ausgeführten Probebestimmungen vier- bis fünfmal hintereinander auf die Zehntelsekunde stimmende Zahlen zu erhalten, Schwankungen von 1—2 Zehntelsekunden traten erst bei beginnender Ermüdung der Augen ein. Ich vermag daher die erhaltenen, sich nur um kleine Unterschiede bewegenden Werte mit vollem Vertrauen auf deren Zuverlässigkeit mitzuteilen.

Tabelle 57.

	s	t	η
Wasser	1	99·5	1
In 100 ccm der Lösung (Wasser) 18·0000 g Glykoseanhydrid	1·0657		
15 Minuten nach Beginn der Lösung		153·5	1·6441
1440 „ „ „ „ „		154·3	1·6526
In 100 ccm der Lösung (Wasser) 19·8000 g Glykosehydrat	1·0691		
15 Minuten nach Beginn der Lösung		159·7	1·7159
1440 „ „ „ „ „		159·9	1·7181
Methylalkohol	0·8054	85·7	0·6937
In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 0·9240 g Glykoseanhydrid	0·8107	88·1	0·7178
In 100 ccm der Lösung (Methylalkohol) 1·1250 g Glykosehydrat	0·8111	88·7	0·7231

[1]) Journal f. prakt. Chemie (2) **16**, 396.

Aus der vorstehenden Versuchsreihe geht mit Evidenz hervor, dass auch mittels dieser Methode, so wie ich es schon früher durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts zu erweisen vermochte, das Glykoseanhydrid auch hinsichtlich der Reibung sich anders verhält als das Hydrat, sich somit in der Lösung das erstere nicht in das letztere umwandelt.

Da das Hydrat auch sonst bei allen mit demselben vorgenommenen Bestimmungen andere Werte als das Anhydrid ergeben hat, das Hydrat in den Lösungen des Glykoseanhydrids in absolutem Methylalkohol, Äthylalkohol und in absolutem Aceton ausgeschlossen ist, diese Lösungen jedoch auch die Multirotation zeigen, so ist es daher nicht möglich, dass der Übergang des Anhydrids in das Hydrat die Multirotation bedinge.

Da das Hydrat in der dem Anhydrid entsprechenden Menge in seinen Lösungen, wie schon hervorgehoben, durchaus andere Werte als dieses und zwar in jeder Beziehung aufweist, so ist es eben ein von dem Anhydrid differenter Körper. Ja es scheint mir aus dem ganzen Verhalten des Hydrats hervorzugehen, dass es in seinen Lösungen nicht als eine Hydratverbindung des Glykoseanhydrids, sondern als eine anders konstituierte Verbindung aufgefasst werden müsse. Ist man geneigt, dieses zuzugeben, so fällt damit auch ein gewichtiges Argument für die Hydrattheorie, als welches auch die Multirotation der Glykose, das älteste und bekannteste Beispiel der sogenannten Rotationsanomalien, gedient hat.

Zum Schluss rekapituliere ich kurz die Ergebnisse des zweiten Teiles dieser Arbeit.

Neutralsalze bewirken bei gewissen Konzentrationsverhältnissen eine Beschleunigung des Rotationsrückganges der wässerigen Lösung des Glykoseanhydrids. Natriumchlorid macht hiervon eine Ausnahme.

Kadmiumjodid beschleunigt die Verminderung der Drehung auch in alkoholischer Lösung und zwar stärker als in der wässerigen. Kaliumjodid dagegen ergiebt nur einen sehr wenig schnelleren Verlauf als die rein alkoholische Lösung.

Bei steigendem Gehalt an Salz kann sich die beschleunigende Wirkung auf die Multirotation des Glykoseanhydrids in eine Verzögerung des Vorgangs umwandeln.

Alkalien und alkalisch reagierende Flüssigkeiten veranlassen eine weit unter den Wert 50 gehende Verminderung der Drehung, sowohl der Lösung des Glykoseanhydrids, wie derjenigen des Hydrats.

Natriumkarbonat bewirkt in $^1/_{20}$-normaler Lösung eine momentane Herstellung der konstanten Drehung des Glykoseanhydrids.

Der Rotationsrückgang der Glykose ist ein äusserst empfindliches Messmittel für Hydroxylionen.

Bei Gegenwart von Rohrzucker vermindert sich die Geschwindigkeit des Rotationsrückganges der Lösung des Glykoseanhydrids.

Chlorwasserstoff in mit Wasser verdünnter alkoholischer Lösung wirkt stärker beschleunigend auf den Vorgang, als in rein wässeriger Lösung.

Acetonhaltige wässerige Lösungen verhalten sich analog den mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösungen.

Auch in einer Lösung in absolutem Aceton zeigt das Glykoseanhydrid die Erscheinung der Multirotation.

Die elektrische Leitfähigkeit lässt unter gewissen Bedingungen keine erhebliche Änderung der in der Lösung sich vollziehenden Vorgänge erkennen, während dieses durch die Bestimmung der optischen Eigenschaften wohl ermöglicht wird.

Die Messung der relativen inneren Reibung ergiebt für das Glykoseanhydrid andere Werte als für das Hydrat, sowohl in wässeriger, wie auch in alkoholischer Lösung.

Riga, Polytechnikum, April 1896.

Sind Diphenyljodonium und Thalliumnitrat isomorph?

Von

A. A. Noyes und **C. W. Hapgood**.

Die von V. Meyer[1]) bemerkte grosse Ähnlichkeit zwischen den Salzen des Thalliums und des Diphenyljodoniums, $(C_6H_5)_2J-OH$, liess es nicht unwahrscheinlich sein, dass beide isomorph sein konnten. Da nur wenig solche Fälle von Isomorphie bekannt sind, bei denen einfache Atome durch komplexe organische Radikale ersetzt sind, schien dieser Fall einer näheren Untersuchung wert.

Nach den ausgedehnten Untersuchungen von Retgers ist bei weitem das sicherste Kennzeichen des Isomorphismus durch die Fähigkeit der fraglichen Stoffe gegeben, Mischkrystalle zu bilden, die homogen sind, und deren Verhältnisse innerhalb weiter Grenzen sich verändern können. Demgemäss wurde das Verfahren benutzt, das auf diesem Verhalten beruht, indem nach dem Vorgange von Retgers[2]) gleichzeitige Messungen des spezifischen Gewichts und der Zusammensetzung ausgeführt wurden, um die Art der aus gemischten Lösungen ausfallenden Krystalle zu bestimmen. Vorversuche ergaben, dass die grössten und vollkommensten Krystalle aus alkalischen Lösungen der Nitrate erhalten wurden. Es wurden demgemäss gesättigte Lösungen von Thalliumnitrat in Wasser und Diphenyljodoniumnitrat in einer mässig starken Lösung der freien Base[3]) hergestellt, in verschiedenen Verhältnissen gemischt und in Krystallisierschalen verteilt, die in Vakuumexsikkatoren gebracht wurden, bis sich genügende Mengen von Krystallen ausgeschieden hatten. Die benutzten Verhältnisse zwischen der Lösung von Diphenyljodonium- und Thalliumnitrat waren 10:1·1, 10:2, 10:6·7, 10:10, 10:15, 10:20, 10:50, 10:90.

Der erste Anschuss aus der letzten Lösung bestand aus zwei deutlich verschiedenen Arten von Krystallen, von denen die eine sehr viel leichter, die andere schwerer als Methylenjodid war. In allen anderen

---

[1]) Ber. 27, 502. 1592. [3]) Diese Zeitschr. 4, 593 (1889).

[2]) Hartmann und V. Meyer, Ber. 27, 506.

Fällen wurde nur eine Art von Krystallen erhalten, die leichter waren als Methylenjodid. Das spezifische Gewicht dieser leichteren Krystalle aus jeder der neun Lösungen wurde nach der Schwebemethode von Retgers bestimmt[1]), wobei als gültiger Wert der der schwersten Krystalle jedes Anschusses angesehen wurde. Die Ergebnisse schwankten unregelmässig zwischen 1·886 und 1·889. Für das reine Diphenyljodoniumnitrat hatte sich 1·868 ergeben. Für Thalliumnitrat hat Lamy[2]) 5·8 angegeben. Die leichteren Krystalle waren somit in allen neun Fällen wesentlich reines Diphenyljodoniumnitrat. Die schwereren Krystalle der letzten Lösung wurden zusammen bei 100° getrocknet und durch Glühen mit konzentrierter Schwefelsäure in einem Tiegel analysiert. Zwei unabhängige Bestimmungen ergaben 99·83 und 99·93 Thalliumnitrat.

Somit krystallisieren die beiden Salze aus ihren gemischten Lösungen in reinem Zustande aus und bilden keine Mischkrystalle. Sie sind demgemäss nicht isomorph.

---

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 289 (1889).

[2]) Ann. chim. phys. (3) **67**, 409.

Referate.

24. Einige Versuche über Helium von M. W. Travers, mitgeteilt von W. Ramsay (Proc. Roy. Soc., 4. Febr. 1897). Im Juli vorigen Jahres teilten Prof. Runge und Paschen ihre Entdeckung mit, dass das Spektrum des Gases aus Cleveït die Gegenwart von zwei Elementen andeutet. Sie gaben ferner an, dass mittels einer einfachen Diffusion durch einen Asbestpfropf sie im stande gewesen waren, den leichteren Bestandteil abzuscheiden; dieser war durch ein grünes Licht gekennzeichnet, das er unter dem Einflusse der elektrischen Entladung in einer Vakuumröhre gab, und das im Spektrum sich als eine Linienreihe darstellte, die die grüne Linie $\lambda = 50156$ enthielt. Später zeigte Prof. Runge auf der Versammlung der British Association in Ipswich eine Röhre vor, die den sogenannten grünen Bestandteil enthielt. Die Farbe des Lichtes war augenscheinlich sehr von der einer gewöhnlichen Heliumröhre verschieden, doch befand sich das Gas darin offenbar unter sehr geringem Drucke, da eben die Phosphoreszenz auftrat. Seitdem hat Prof. Runge zugegeben, dass das grüne Licht in der Heliumröhre möglicherweise nur durch die Änderung des Druckes verursacht worden ist (Astrophys. Journ. Januar 1896).

Während einer Ausstellung des Heliumspektrums während des Festes der Royal Society am 9. Mai 1896 wurde bemerkt, dass eine der Plückerröhren, die etwa drei Stunden im Betriebe gewesen war, stark phosphoreszierend geworden war. Die Röhre hatte Platinelektroden, und das Helium war anscheinend von dem Platin absorbiert worden, das an die Röhrenwände zerstäubt worden war. Wir bemerkten eine ähnliche Erscheinung auch bei späteren Gelegenheiten, jedoch nur in Fällen von Röhren mit Platinelektroden.

Ist nun das Helium nicht ein einfaches Gas, so muss es aus einem Gemenge von zwei oder mehr einatomigen Gasen bestehen, die sich müssen mechanisch trennen lassen, und dann ist es wahrscheinlich, dass einer der Bestandteile durch das Platin schneller absorbiert werden wird, als der andere. Das Ergebnis der Versuche war indessen negativ.

Bei diesen Versuchen benutzte ich eine Vorrichtung, die beistehend abgebildet ist.

Eine grosse Plückerröhre ist in U-Form gebogen und mit zwei Seitenröhren A und B versehen. Die Elektroden sind von Platin und reichen weit in die Röhre hinein. Ihre geraden Teile sind etwa 30 mm lang, aus starkem Platin und mit übergeschobenen Glasröhren geschützt; die Spiralen an den Enden bestehen aus dünnem Platindraht. Die Seitenröhre A ist mittels eines mit Phosphorpentoxyd gefüllten Rohres mit einem Apparat für die Überführung von Gasen in Vakuumröhren (Journal Chem. Soc. 686. 1895) verbunden; B führt zu dem Hahn einer Töplerpumpe. Der Apparat wurde zuerst vollkommen ausgepumpt und mit einer Bunsenflamme erhitzt, worauf nach dem Schliessen von B Helium bis zu einem Druck von 3 mm eingeführt wurde. Die Elektroden wurden mit der sekundären

Spule eines Induktionsapparates verbunden, und der Strom wurde so in Gang gesetzt, dass *a* die Kathode bildete. Auf den Wänden der Röhre um *a* erschien bald ein Überzug von Platin, und folgendes sind die eingetretenen Änderungen im Lichte der Röhre:

1. Gelb, mit einem leichten rötlichen Ton.
2. Hellgelb.
3. Gelbgrün.
4. Grün; die grüne Linie sehr stark.
5. Grün; Phosphoreszenz.
6. Phosphoreszenz-Vakuum; der Funke geht ausserhalb der Röhre über.

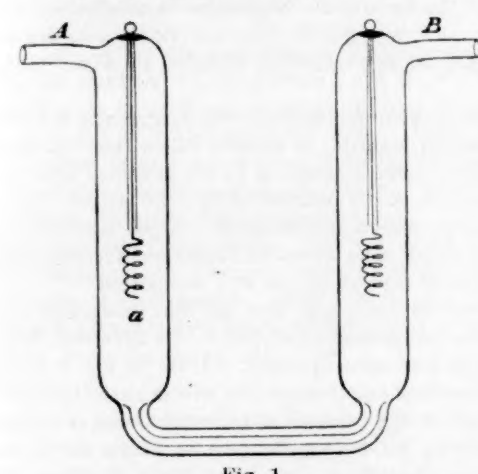


Fig. 1.

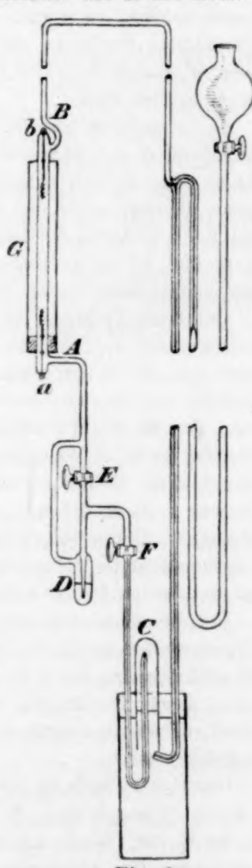


Fig. 2.

Nun wurde die Röhre mit der Pumpe durch Öffnen des Hahnes bei *B* wieder verbunden; indessen konnte, wie zu erwarten war, keine Spur von Gas entdeckt werden. Der Hahn wurde wieder geschlossen und die Röhre vorsichtig mit einem Bunsenbrenner erwärmt. Das Gas wurde langsam vom Platin wieder abgegeben, und es zeigten sich Farbänderungen im Licht von grün und gelb.

Aus diesem Versuch geht hervor, dass alles Helium vom zerstäubten Platin aufgenommen worden war; doch blieb noch festzustellen übrig, ob die Farbänderung des Lichtes nicht von schnellerer Absorption des gelben Teils aus dem Helium herrührte.

Dieselbe Vakuumröhre wurde wieder mit Helium bis zu einem Druck von 3 mm gefüllt und die Entladung durchgeschickt, bis das Licht grün geworden war und die grüne Linie ihre höchste Stärke erreicht hatte. Wenn nun eine Trennung stattgefunden hatte, so musste das vom Platin aufgenommene Gas eine grosse Menge von dem gelben Bestandteil des Heliums enthalten, und müsste in der Va-

kuumröhre ein gelbes Licht auch bei sehr niedrigen Drucken geben. Der Gasrest in der Röhre wurde deshalb durch Pumpen hinausgeschafft, und nach dem Schliessen des Hahnes bei *B* wurde das Gas aus dem Platin durch Erwärmen mit einer Bunsenflamme ausgetrieben. Als der Strom wieder in Gang gesetzt wurde, erschien das grüne Licht, welches von Helium bei niedrigem Druck stets ausgesendet wird. Die Änderung der Farbe des Lichtes während der Absorption des Heliums rührt somit ausschliesslich von der Druckverminderung her. Ich habe den Ausdruck Absorption in allgemeinem Sinne gebraucht, da es unmöglich ist, zu sagen, ob wir es mit einem Falle einfacher Okklusion zu thun haben oder nicht. Das zerstäubte Platin ist schwarz und von nichtmetallischem Aussehen; wird es indessen erhitzt, so nimmt es die Farbe und die allgemeine Beschaffenheit von gewöhnlichem Platin an und löst sich von den Wänden der Röhre zuweilen in dünnen Blättchen los. Die Änderung ist wahrscheinlich dieselbe, als wenn Platinschwarz erhitzt wird.

Bei einigen meiner Versuche benutzte ich Helium, das Spuren von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenwasserstoffen enthielt. In solchen Fällen fand ich, dass nicht nur das Helium aufgenommen wurde, sondern in einem grösseren oder geringeren Betrage auch die anderen Gase. Wasserstoff wird sehr schnell absorbiert; dann kommen Kohlenstoffverbindungen und Stickstoff. Argon wird nur in sehr kleiner Menge aufgenommen; daher kann dieses Verfahren zur Trennung von Argon und Helium dienen, selbst wenn Helium nur zu 2% zugegen ist.

Um diese Trennung zu bewerkstelligen, lässt man das Gas durch eine Vakuumröhre von der eben beschriebenen Beschaffenheit gehen. Zu solchem Zwecke ersetzt man die Töplerpumpe durch eine nach Sprengel, die wie in Fig. 2 angeordnet ist, und das aus der Vakuumröhre entnommene Gas wieder nach *C* zurückliefert. Um die Geschwindigkeit des in den Apparat eintretenden Gases zu regeln, wurde der Hahn *F* vorsichtig gedreht, bis das Gas langsam in Blasen durch das in der kleinen Röhre *D* enthaltene Quecksilber ging. Der Hahn *E* diente als Nebenweg beim ersten Auspumpen und war während des eigentlichen Versuches geschlossen. Durch sorgfältige Regelung des eintretenden Gases und des durch die Sprengelpumpe fliessenden Quecksilbers war es möglich, in dem Apparate einen konstanten Druck während einer langen Zeit zu erhalten.

Um die Absorption des Gases während des Versuches zu erleichtern, wurde die Vakuumröhre durch den Wassermantel *G* kalt gehalten, der unten durch einen dicht schliessenden Kork geschlossen war. Sollte die Vakuumröhre erhitzt werden, so wurde der Mantel vom Kork abgehoben und auf die Seitenröhre *B* geschoben, welche abgebogen und in gleiche Linie mit der Vakuumröhre etwa 30 cm lang geführt war.

Das Gas zirkulierte etwa sechs Stunden, und am Ende dieser Zeit wurde der Hahn *F* geschlossen, *E* geöffnet und der Apparat vollkommen ausgepumpt. Dann wurde der Wassermantel *G* entfernt und das durch Hitze aus dem Platin ausgetriebene Gas ausgepumpt. So konnte aus Gemengen, die sehr wenig Helium enthielten, dies Gas mit nur einer Spur Argon abgeschieden werden.

Kayser und Friedländer (Chemiker-Zeitung **9**, 1592) haben angegeben, dass in einer Vakuumröhre mit Platinelektroden, die atmosphärisches Argon enthielt, das Argon von dem zerstäubten Platin absorbiert worden sei, und dass die Röhre dann die Heliumlinien gezeigt habe. Wir waren niemals im stande, mehr als ganz geringe Spuren Argon zu absorbieren, und obwohl wir oft Argonröhren in

den Händen gehabt haben, die infolge der während vieler Stunden durchgegangenen Entladungen vom zerstäubten Platin ganz schwarz geworden waren, so haben wir niemals eine bemerkliche Absorption beobachten können.

Eine Probe Argon, und zwar die leichteste Fraktion, die bei Prof. Ramsays Diffusionsversuchen abgeschieden worden war, wurde in der eben beschriebenen Weise behandelt. Nach mehrstündigem Durchgang ergab sich, dass das vom Platin absorbierte Gas ausschliesslich Argon war, und keine Spur Helium konnte nachgewiesen werden. Auch auf die Analyse von Gasen aus verschiedenen Mineralquellen ist das Verfahren angewendet worden; die Ergebnisse dieser Versuche werden in einer anderen Abhandlung mitgeteilt werden.

---

25. Über die gasförmigen Bestandteile gewisser Mineralien und natürlichen Quellen von W. Ramsay und M. W. Travers (Proc. Roy. Soc. 4. Febr. 1897). Es ist noch ungewiss, ob Helium ein einheitliches Gas ist, oder ein Gemenge aus zwei oder mehreren Gasen. Ist es ein Gemisch, so ist es wahrscheinlich, dass seine Bestandteile unabhängig voneinander vorkommen, und dass daher das Helium aus verschiedenen Quellen verschiedene Mengen von ihnen enthalten müsste. Während des vergangenen Jahres sind die Gase aus einer grossen Anzahl Mineralien und Quellen untersucht worden, um diesen Punkt aufzuklären und gleichzeitig nach etwaigen neuen Elementen zu suchen. Die Ergebnisse waren in allen Fällen negativ; weder konnte ein Anzeichen für die Gegenwart eines neuen Elements beobachtet werden, noch zeigte sich eine Abweichung im Spektrum eines der absorbierten Gase.

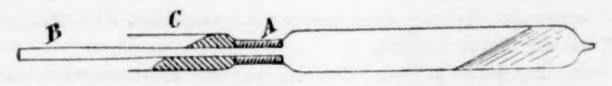


Fig. 1.

Verfahren zur Untersuchung der Mineralien. Das Mineral wurde in einem Achatmörser zu feinem Pulver gerieben und mit etwa seinem zweifachen Gewicht an saurem Kaliumsulfat gemischt. Das Gemisch wurde in eine schwer schmelzbare Glasröhre gebracht, die mit einer Töplerpumpe in Verbindung stand, und nach vollständigem Auspumpen mit einem grossen Bunsenbrenner bis zur Rotglut erhitzt. Die entwickelten Gase wurden abgepumpt und über Quecksilber in Röhren mit etwas Ätzkalilösung gesammelt. In einzelnen Fällen wurde das Mineral allein erhitzt; dabei wurden die gleichen Ergebnisse erhalten, doch war die Gasentwicklung sehr langsam. Um das Einschleichen von Luft während des Auspumpens zu vermeiden, wurde die Röhre mit der Pumpe auf die in Fig. 1 angedeutete Weise verbunden. Die Röhre war in A zu einem Halse ausgezogen; ein Stück dickwandigen Gummischlauches wurde über die Röhre B von der Pumpe geschoben und beides in den Hals der Hartglasröhre gezwängt. Wurde noch etwas Quecksilber in den Napf C gegossen, so hatte man einen vollkommen luftdichten Verschluss.

Untersuchung von Wässern und Gesteinen. Zuerst wurden verschiedene Proben von Samarskit, Fergusonit und Monazit untersucht, welche Helium bis zu 1·5 ccm auf das Gramm abgaben.

Kolumbit (eine Varietät von Tantalit), ein isomorphes Gemisch von niob- und tantalsaurem Eisen und Mangan, gab 1·3 ccm Gas, wesentlich Helium.

Pechblende, zirkonhaltig, die ich von Dr. Hillebrand aus Colorado erhalten hatte, gab auf 1 g 0·36 ccm Gas, wovon 0·30 Helium war. Eine andere Probe gab 0·27 Helium.

Malakon, $ZrSO_4$ von Hitteroe, Norwegen, war das einzige Mineral, in dem Argon gefunden wurde. 5 g des Minerals gaben 12 ccm Gas, das nicht von Natronlauge aufgenommen wurde. Nach der Explosion mit Sauerstoff und Entfernung des überschüssigen Sauerstoffs mit Phosphor wurden 0·1 übriges Gas erhalten. Der Rest wurde in eine Röhre mit Aluminiumelektroden übergeführt, von der Pumpe abgeschmolzen und mit einer Induktionsspule verbunden, deren Strom kräftig genug war, um die Elektroden bis zur Rotglut zu erhitzen. Der Stickstoff wurde schnell vom Aluminium aufgenommen, und nachdem seine Banden im Spektrum verschwunden waren, erschienen die Linien des Argons und des Heliums. Die grüne Heliumlinie war sehr stark, und das Licht der Röhre hatte eine deutlich grüne Farbe.

Das vorhandene Argon betrug zu viel, als dass man es einem zufälligen Einschleichen von Luft in die Röhre hätte zuschreiben können. Um indessen dieses auffällige Ergebnis zu prüfen, und um gleichzeitig zu ermitteln, ob das grüne Licht in der Röhre ausschliesslich von Helium unter sehr niedrigem Drucke herrührte, wurde der Versuch mit einer grösseren Menge des Minerals wiederholt. Mit 10 g davon wurde eine Gasmenge erhalten, die nach dem Entfernen des Stickstoffs ein gelbes Licht in der Vakuumröhre gab; Argon war wieder zugegen, und dessen zweites Spektrum konnte mittels einer Flasche und einer Funkenstrecke sehr gut entwickelt erhalten werden. Der Versuch wurde zum dritten Male wiederholt und ergab das gleiche. Dies beweist entscheidend, dass Malakon wirklich sowohl Helium wie Argon enthält.

Zinnober. 5 g gaben 0·5 ccm Gas, das nur aus Kohlenoxyd bestand.

Kryolit. 7·6 g gaben nur ein kleines Bläschen Kohlenoxyd.

Apatit. 6 g gaben 0·5 ccm Gas, das nur aus Wasserstoff und Kohlenstoff bestand.

Baryt, Cölestin. Es wurde kein Gas entwickelt; die Pumpe blieb beim Phosphoreszenz-Vakuum.

Serpentin. Die Probe stammt vom Riffelhorn und war von Miss Aston (Geolog. Soc. Journ. 1896, 452) analysiert worden; 5 g gaben 4 ccm Gas, das ausschliesslich Wasserstoff war.

Gneiss vom Diamirai-Gletscher, unmittelbar unterhalb des Nanga-Parbat-Gipfels in Kaschmir, gesammelt von Dr. Collie: 3 g gaben 6 ccm Wasserstoff.

Skapolit, ein Calcium-Magnesium-Aluminium-Silikat, gab kein Gas.

Kobalterz, eine grosse Menge Braunstein enthaltend; 3·2 g des Minerals allein erhitzt gaben 35 ccm reinen Sauerstoff.

Lava von Island. Zwei Proben wurden untersucht und in beiden wurde etwas Kohlendioxyd gefunden.

Einige Proben aus den Diamantfeldern von Kimberley, die ich Hrn. Crookes verdanke, ergaben:

Blauer Lehm. Eine bedeutende Menge eines Gemisches von Wasserstoff und Kohlenoxyd. Nach der Explosion mit Sauerstoff blieb keine Spur Gas übrig.

Grobkörniger Kies und sogenanntes „Karbon“ ergaben das gleiche.

Untersuchung von Meteoreisen. Derartige Proben wurden mir freundlichst von Dr. Fletcher aus dem British Museum gegeben.

Greenbrier County. 10 g des Metalls gaben eine ziemlich grosse Menge Gas, das reiner Wasserstoff war.

Tolucca. 1 g gab 2·8 ccm reinen Wasserstoff.

Charka. 1 g gab 0·28 ccm Wasserstoff.

Rancho de la Pila. 1 g gab 0·57 ccm Wasserstoff.

Obernkirchen (Schaumburg-Lippe), beschrieben von Wicke und Wöhler, Pogg. Ann. **120**, 509. 1 g gab 2·6 ccm Gas. Dieses wurde mit Sauerstoff verpufft und enthielt keine Spur Argon oder Helium. Die vorhandenen Kohlenstoffverbindungen mögen von Öl herrühren, mit dem die Feilspäne des Eisens verunreinigt worden waren.

Man wird sich erinnern, dass in einem früher untersuchten Meteoriten sowohl Argon, wie Helium gefunden worden war.

Untersuchung der Gase, die in einigen Mineralwassern enthalten sind. Old Sulphur Well, Harrogate. Ein Ballon Wasser gab 650 ccm Gas, das nach geeigneter Behandlung 22 ccm reines Argon ergab. Das Gas wurde aus diesem Wasser nach der von Lord Rayleigh beschriebenen Weise erhalten.

Mineralquellen von Cauterets. Die Mineralquellen der Pyrenäen, insbesondere die schwefelhaltigen, sind bekannt als grosse Mengen Stickstoff enthaltend. Neulich hat Dr. H. C. Bouchard von Paris eine Nachricht über die Gase aus den Quellen von Cauterets gegeben (Compt. rend. **121**, 392), wonach sie bedeutende Mengen von Argon und Helium enthalten. Er scheint eine flüchtige spektroskopische Untersuchung der Gase ausgeführt zu haben, und giebt an, dass die Linien am roten Ende des Spektrums weder dem Argon, noch dem Helium angehören. Der Autor ist Mediziner und hat die Frage wesentlich vom klinischen Standpunkt behandelt; seine Abhandlung enthält keine Daten bezüglich dieser vermuteten neuen Linien.

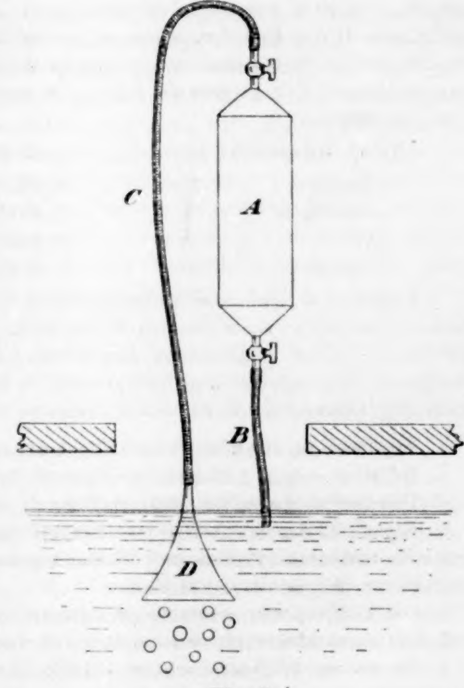


Fig. 2.

Um Proben dieses Gases zu erhalten, war eine Reise nach Cauterets notwendig, zur persönlichen Besichtigung der Quellen. Während der Osterferien verliessen wir England, versehen mit zwölf Blechcylindern von je 2 l Inhalt, um von möglichst vielen Quellen, soweit sie uns zugänglich waren, Gase zu schöpfen.

Die Badeverwaltung gestattete uns Zutritt zu den Quellen, aus denen die Bäder u. s. w. gespeist werden, und gewährte uns in zuvorkommendster Weise alle Hilfe, indem sie die an den Einrichtungen beschäftigten Männer anwies, sich zu unserer Verfügung zu halten. Wir konnten Gase aus vier Quellen in der Nähe der Stadt erhalten; wegen des Schnees aber waren uns mehrere in grösserer Entfernung belegene Quellen ganz unzugänglich. Die Quellen befinden sich grösstenteils an den Enden von Tunneln, die in die Abhänge der Berge gebohrt sind. Das Wasser erhebt sich von unten in Becken, die unterhalb der Tunnelsohle liegen, und wird durch Röhren den Bädern zugeführt. Runde Löcher von etwa 20 cm Durchmesser in der Sohle der Tunnel bildeten das einzige Mittel, zu dem Inhalte der Becken zu gelangen. Das Gas scheint sich aus natürlichen Quellen am Boden der Becken zu erheben; dieses sammelten wir für unsere Untersuchung. Der benutzte Apparat ist in der umstehenden Figur 2 dargestellt. Ein Stück Gummirohr *B* wurde an dem unteren Hahn des Cylinders befestigt und dieser voll Wasser gesogen. Dann wurden die Hähne geschlossen und der Cylinder in senkrechter Stellung befestigt, während das Gummirohr in das Becken hineinhing. In dieses wurde nun ein Trichter *D* mit einem zweiten Gummischlauch *C* gesenkt, und nachdem der Schlauch durch Saugen mit Wasser gefüllt war, wurde er alsbald über das Mundstück des oberen Hahnes des Cylinders geschoben. Dann wurden beide Hähne geöffnet und der Trichter über einen Punkt im Becken auf dem Boden des Beckens gebracht, von dem aus sich Gas entwickelte. Das Gas stieg in den Trichter und füllte schnell den Cylinder, indem es dessen Wasserinhalt durch das untere Rohr in das Becken zurückdrängte. An einigen Quellen konnte eine grosse Menge Gas in sehr kurzer Zeit gesammelt werden, in anderen dagegen entwickelte sich das Gas nur langsam.

Name der Quelle	Temp.	Zeit zur Füllung eines Cylinders
Raillère	39·5	Ein Gefäss in zwei Stunden.
Des Oeufs	51·0	Drei Gefässe in 30 Minuten.
Cäsar	46·0	Ein Gefäss in vier Stunden.
Espagnol	46·0	Drei Cylinder in etwa 15 Minuten.

Unmittelbar nach unserer Rückkehr nach London schritten wir zur Untersuchung der Gase. Diese wurden in ein gläsernes Gasometer mit Kalilauge übergeführt und über rotglühendes Magnesium und Kupferoxyd geleitet. Der Rest wurde aus dem Apparat ausgepumpt und mit Sauerstoff der elektrischen Funkenentladung ausgesetzt, um Reste von Stickstoff zu beseitigen.

Vorläufige spektroskopische Untersuchung der Gase.

Raillère: Argon und Helium, letzteres stark.

Des Oeufs: Argon mit weniger Helium.

Espagnol: Argon mit Helium. Die gelben und grünen Heliumlinien erscheinen sehr bestimmt mit Flasche und Funkenstrecke.

Cäsar: Argon mit etwas Helium.

Die Röhren wurden sorgfältig mit solchen verglichen, die normales Argon und Helium enthielten, doch konnten keine neuen Linien entdeckt werden.

Es wurde ein Versuch gemacht, die Gase vermittelst ihrer verschiedenen Löslichkeit in ihre Bestandteile zu trennen. Es wurde ein gemessenes Volum des Gases mit einer grossen Menge ausgekochten Wassers zusammengebracht, und der Rückstand untersucht.

Raillère	3·7 ccm genommen,	1·0 ccm Rückstand
Des Oeufs	8·5	4·0
Cäsar	2·2	0·5
Espagnol	8·0	(nicht gemessen).

Die Rückstände zeigten die Heliumlinien bedeutend stärker.

Das Gas von Des Oeufs wurde in der früher geschilderten Weise mittels Diffusion durch einen porösen Pfropf in zwei Teile geschieden. Diese beiden Anteile wurden gesondert diffundiert und der schwerere Teil des leichteren Gases mit dem leichteren Teil des schwereren Gases zu einer mittleren Fraktion vereinigt. Diese wurde wieder durch Diffusion in einen leichteren und einen schwereren Teil geschieden, welche mit dem leichteren und schwereren Teil von der zweiten Operation vermischt wurden. Dieser Vorgang wurde viermal wiederholt, und die schliesslichen Fraktionen wurden nach dem Behandeln mit etwas Sauerstoff im Funken wieder diffundiert, wobei das leichteste Sechstel des leichten und das schwerste Sechstel des schweren Anteils abgeschieden wurde.

In einer Plückerröhre erschien die Heliumlinie D_3 etwas stärker bei dem leichteren Gase, doch war der Unterschied nicht so gross, als erwartet. Keine der Röhren zeigte eine andere Linie, als die des Heliums oder Argons.

Die anderen Gase wurden der Diffusion nicht unterzogen, da es nicht wahrscheinlich erschien, dass irgendwelche Ergebnisse von Wert zu erwarten waren.

In der vorigen Abhandlung ist gezeigt worden, dass die Trennung des Argons und Heliums vermittelst der Absorption bewerkstelligt werden kann, welche das auf den Röhrenwänden abgeschiedene Platin ausübt. Man lässt das Gas unter 3 mm Druck durch eine Vakuumröhre streichen, die durch einen Wassermantel kühl gehalten wird; dann wird das Helium nebst etwa vorhandenem Stickstoff und Kohlenstoffverbindungen vom Platin aufgenommen und kann durch Erhitzen der Röhre mit einem Bunsenbrenner in Freiheit gesetzt werden. Die schwerere Fraktion von Des Oeufs und etwas Gas von Raillère wurden auf diese Weise behandelt, und die aus dem Platin in Freiheit gesetzten Gasmengen in Plückerröhren gefüllt. Die Röhre zeigte ein Bandenspektrum, welches verschwand, nachdem der Stickstoff von den erhitzten Aluminiumelektroden aufgenommen worden war. Es hinterblieb nur das Heliumspektrum mit einer Spur von Argon. Wenn in den Rückständen der verschiedenen Quellgase andere Stoffe als Argon und Helium enthalten sind, so sind die angewandten Methoden einstweilen vollkommen unfähig, sie zu Gesicht zu bringen. Sicherlich können sie nicht in einigermassen messbaren Mengen vorhanden sein.

---

26. Über die Giftwirkung gelöster Salze und ihre elektrolytische Dissociation von Louis Kahlenberg und Rodney H. True (Botanical Gazette Chicago **22**, 181. 1896). Die Verff. geben zunächst einen kurzen Überblick über die Theorie der Lösungen von van't Hoff und die der elektrolytischen Dissociation von Arrhenius. Da nach den allgemein gültigen Anschauungen die physiologische Wirkung einer Substanz von deren chemischen Eigenschaften abhängt, so wird sich die physiologische Wirkung gelöster und elektrolytisch dissociierter Körper sehr wahrscheinlich aus der Wirkung der Ionen und des nicht dissociierten Anteils zusammensetzen. Obwohl bereits zahlreiche Versuche an Pflanzen mit wässrigen Salzlösungen angestellt worden sind, so hat man aus dem Grunde keinen

Einblick in diese Verhältnisse gewonnen, weil man die Lösungen nur nach dem Prozentgehalt an gelöster Substanz und demnach nicht chemisch äquivalente d. h. molekulare Mengen verglich.

Die Verff. haben sich die Aufgabe gestellt, die Wirkung verschieden dissociierter Körper in wässriger Lösung auf hochorganisierte Pflanzen unter Zugrundelegung molekularer Verhältnisse zu prüfen. Sie ordneten die Versuche in der Weise an, dass sie 2—4 cm lange Keimlinge der gewöhnlichen Feldlupine (*Lupinus albus L.*) in sehr verdünnte Lösungen von Salzen, Säuren und Basen brachten und beobachteten, bei welcher Konzentration die Pflänzchen abzusterben begannen resp. sich noch weiter entwickelten. Die näheren Versuchsbedingungen müssen in der Originalabhandlung eingesehen werden.

Aus den Versuchen mit den vier starken Mineralsäuren: Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure geht hervor, dass die Wirkung aller vier Körper dieselbe war: in der Verdünnung 3200 Liter pro Grammäquivalent gingen die Keimlinge zu Grunde, während sie in der Konzentration 6400 Liter noch am Leben blieben. Die Verff. ziehen daraus den Schluss, dass die toxische Wirkung der Säuren in so verdünnten Lösungen nur von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt. Es gelangten ferner noch eine grosse Anzahl anderer Säuren zur Untersuchung, deren Giftwirkung mehr oder weniger mit dem Dissociationsgrad übereinstimmt. Die Hauptergebnisse sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

	tot	lebend
1. Blausäure (HCN)	6400 Liter pro Mol	12800 Liter pro Mol
2. Phosphorsäure (H_3PO_4)	3200	6400
3. Chromsäure ($H_2Cr_2O_7$)	3200	6400
4. Borsäure	25	50
5. Mannit	—	12·5
6. Boromannitsäure	50	100
7. Borsäure mit Rohrzucker	—	25
8. Ameisensäure	3200	6400
9. Essigsäure	—	1600 (?)
10. Propionsäure	1600	3200
11. Buttersäure	1600	3200
12. Baldriansäure	1600	3200
13. Glykolsäure	3200	6400
14. Milchsäure	3200	6400
15. Monochloressigsäure	3200	6400
16. Dichloressigsäure	6400 (?)	12800
17. Trichloressigsäure	6400	12800
18. Monobromessigsäure	6400	12800
19. Amidopropionsäure	—	400
20. Oxalsäure	6400	12800
21. Kaliumoxalat, primäres	3200 (?) Liter pro Mol	6400
22. Malonsäure	3200	6400
23. Bernsteinsäure	3200 (?)	6400
24. Fumarsäure	6400	12800
25. Maleïnsäure	3200	6400
26. Äpfelsäure	3200	6400

	tot	lebend
27. Asparaginsäure	3200	6400 Liter pro Mol
28. Weinsäure	6400	12800
29. Citronensäure	4800	9600
30. Benzoësäure	3200	6400
31. Hippursäure	3200	6400
32. Zimmtsäure	6400	12800
33. Salicylsäure	3200	12800
34. *m*-Oxybenzoësäure	1600	3200
35. *p*-Oxybenzoësäure	1600 (?)	3200
36. Protokatechusäure	3200 (?)	6400
37. Gallussäure	3200	6400
38. *o*-Nitrobenzoësäure	3200	6400
39. *m*-Nitrobenzoësäure	6400	12800
40. *p*-Nitrobenzoësäure	6400	12800

Von Basen kam nur die Kalilauge zur Untersuchung. Die Keime blieben noch am Leben, wenn die Lösung ein Mol in 400 Litern enthielt.

Sehr interessant sind die Versuche mit den Kupfersalzen:

$CuSO_4$	25600 Liter pro Mol	51200 Liter pro Mol
$CuCl_2$	25600	51200
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	25600	51200
$1\,CuSO_4 + 1\,C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,KOH$	—	400
$1\,CuSO_4 + 1\,C_{12}H_{22}O_{11} + Ca(OH)_2$	—	700

Die gut dissociierten Kupfersalze wirken schon in sehr grossen Verdünnungen tödlich, während solche Verbindungen, in denen das Kupfer Bestandteil eines Komplexes ist, noch in relativ grossen Konzentrationen ohne schädlichen Einfluss sind. Ähnliches wurde auch an den Silbersalzen beobachtet:

$AgNO_3$	204800 Liter pro Mol	819200 Liter pro Mol
Ag_2SO_4	819200 (?)	1638400
$AgNO_3 + 3\,KCN$	25600	51200

Nach diesen Versuchen scheinen die gut dissociierten Silbersalze unter allen hier untersuchten Verbindungen die grösste Giftwirkung zu entfalten.

Eisenchlorid bewirkte noch ein Absterben, wenn ein Mol in 22400 Liter gelöst war, während eine Lösung von dialysiertem Eisen sich auch dann noch unschädlich erwies, wenn sie dieselbe Menge Metall in 1174 Litern enthielt.

Schliesslich wurde noch eine Anzahl anderer Verbindungen untersucht, deren Verhalten aus folgenden Zahlen hervorgeht:

1. Ferrosulfat ($FeSO_4$)	25600 (?) Liter pro Mol	51200 Liter pro Mol
2. Nickelsulfat ($NiSO_4$)	25600	51200
3. Nickelnitrat ($Ni(NO_3)_2$)	25600	51200 (?)
4. Kobaltsulfat ($CoSO_4$)	25600 (?)	51200 (?)
5. Kobaltnitrat ($Co(NO_3)_2$)	25600 (?)	51200 (?)
6. Kadmiumnitrat ($Cd(NO_3)_2$)	102400	204800
7. Cyankalium (KCN)	—	6400
8. Ferrocyankalium (K_4FeCy_6)	100	200 (?)
9. Ferricyankalium (K_3FeCy_6)	—	200
10. Merkurichlorid ($HgCl_2$)	—	12800

11. $HgCl_2$ + Dextrin + KOH	3200	6400 Liter pro Mol
12. Merkuricyanid ($HgCy_2$)	51200	102400

Die Verff. knüpfen an diese Versuche eine Reihe von Betrachtungen über die Tragweite ihrer Beobachtungen für die gesamte Physiologie und stellen weitere Versuche an Mikroorganismen und Tieren in Aussicht. *Th. Paul.*

---

27. **Über die Giftwirkung verdünnter Lösungen von Säuren und Salzen auf Pflanzen** von F. D. Heald, mit 7 Tafeln (Botanical Gazette Chicago **22,** 125. 1896). Diese Arbeit wurde auf Veranlassung von Louis Kahlenberg ausgeführt und schliesst sich an die eben besprochene Abhandlung an. Während Kahlenberg und True ihre Versuche nur an einer Pflanze, *Lupinus albus*, anstellten, benutzte Heald die Keimlinge von *Pisum sativum*, *Zea Mais* und *Cucurbita Pepo*. Da die Versuchsanordnung eine ganz ähnliche war, so gelangte der Verf. auch im allgemeinen zu denselben Ergebnissen wie die beiden eben genannten Autoren.

Am Schluss der Abhandlung werden die Versuche sehr übersichtlich zusammengestellt. In nachstehender Tabelle sind die Grenzverdünnungen angeführt, welche die Pflänzchen, ohne abzusterben, gerade noch vertragen können. Die Konzentration der Lösungen ist in Litern angegeben, welche ein Grammäquivalent der betreffenden Stoffe enthalten. Die Zahlen von Kahlenberg und True, welche zum Vergleich herangezogen werden, stehen in der letzten Reihe.

	Pisum sativum Liter pro g-Äquiv.	*Zea Mais* Liter pro g-Äquiv.	*Lupinus albus* Liter pro g-Äquiv.
HCl	12800	3200	6400
H_2SO_4	"	"	"
HNO_3	"	"	"
HBr	"	"	"
$C_2H_4O_2$	3200	400	1600
$CuCl_2$	51200	102400	25600
$CuSO_4$	"	"	"
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	"	"	"
$NiSO_4$	51200	51200	25600
$Ni(NO_3)_2$	"	"	—
$CoSO_4$	25600	6400	12800
$Co(NO_3)_2$	"	"	"
$AgNO_3$	204800	204800	204800
Ag_2SO_4	204800	"	"
$HgCl_2$	204800	51200	12800
KCN	12800	6400	6400
$K_4Fe(CN)_6$	200	200	200
$K_3Fe(CN)_6$	"	"	"

Th. Paul.

Bücherschau.

Fortschritte der Physik im Jahre 1895. 51. Jahrgang; II. Teil, red. von R. Börnstein. XLVII + 843 S. Preis M. 30.—. III. Teil, red. von R. Assmann, LIV + 687 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1896. Preis M. 25.—.

Im Anschluss an die früheren Berichte über das verdienstliche Werk ist nur zu erwähnen, dass der dritte Teil des Berichts über das Jahr 1895 bereits Ende

November 1896 dem Berichterstatter vorgelegen hat. Mit den alten Vorzügen der Vollständigkeit und Sorgfalt in der Darstellung findet sich jetzt eine von wenigen anderen Jahresberichten erreichte Schnelligkeit in der Fertigstellung vereinigt.

W. O.

Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la thermodynamique par P. Duhem. I. Introduction, principes fondamentaux de la thermodynamique, faux équilibres et explosions. VIII + 299 S. Paris, A. Hermann, 1896.

Durch die Veröffentlichung des vorliegenden Bandes hat der Verfasser den Studierenden der physikalischen Chemie einen erheblichen Dienst erwiesen. Er giebt, gemäss seiner Arbeitsweise, zunächst eine mathematisch sorgsam gefeilte, rein analytische Darstellung der Thermodynamik, insofern sie für die Beurteilung chemischer Vorgänge von Bedeutung ist, die er auf einer vorausgeschickten Einleitung über einige Grundbegriffe der Analyse und der Mechanik aufbaut; die nachstehenden Kapitelüberschriften werden eine Vorstellung von dem allgemeinen Gange des Werkes geben:

Prinzip der Erhaltung der Energie. Die Thermochemie. Das Theorem von Carnot und die absolute Temperatur. Die Entropie und das thermodynamische Potential. Die allgemeinen Gleichungen der Thermodynamik. Untersuchung der Systeme, die einem gleichförmigen Normaldruck unterworfen sind. Die vollkommenen Gase. Beständigkeit und isotherme Verschiebung des Gleichgewichts. Sätze über die Wärmekapazitäten. Beständigkeit und isentropische Verschiebungen des Gleichgewichts. Verschiebungen des Gleichgewichts durch Temperaturänderung.

An diese Erörterungen, die das erste Buch bilden, schliessen sich in einem zweiten Buche vier Kapitel über Reibung und Zähigkeit; falsche Gleichgewichte und Reaktionspuukte; Reaktionsgeschwindigkeit; Explosionen. Dieser Teil behandelt Fragen, die bisher verhältnismässig geringe Bearbeitung vom thermodynamischen Standpunkte aus erfahren haben. Ein Eingehen auf sie wird hier nicht nötig sein, da die ausführliche Untersuchung des Verfassers über diese Gegenstände an anderer Stelle in dieser Zeitschrift erscheint.

In seiner ausgeprägt analytischen Eigenart wird das vorliegende Werk vielen willkommen sein. Beginnt in unserem Gebiete auch vielfach erst die eigentliche Schwierigkeit in der Deutung der analytischen Formelergebnisse und ihrer Übertragung in die Wirklichkeit der Erscheinungen, so besitzt jene Methode doch den unleugbaren Vorteil, dass sie oft und schnell zu Ergebnissen führt, die sich auf dem Wege der gegenständlich-anschaulichen Schlussfolgerung nur mit grossen Mühen erreichen lassen. In die Anwendung dieser Hilfsmittel wird man sich vom Verf. um so lieber einführen lassen, als er ja durch eine grosse Zahl von Arbeiten seine Meisterschaft in deren Handhabung erwiesen hat.

Das Beiwort „elementar" im Titel bezieht sich nicht, wie es in Deutschland meist gebraucht wird, auf die Fortlassung aller Anwendungen der Differential- und Integralrechnung, sondern darauf, dass von diesen beiden nur das ganz gewöhnliche, im kleinsten Lehrbuche zu findende zur Anwendung gelangt. Dadurch wird das Werk gleichzeitig ein sehr bequemes Hilfsmittel zur Vorbereitung für das Studium der vielfach wichtigen Spezialuntersuchungen des Verf., auf die in diesen Berichten so oft hinzuweisen war.

W. O.

Scritti intorno alla teoria molecolare ed atomica ed alla notazione chemica di Canizzaro. 387 S. Palermo, 1896. Preis 15 Lire.

Am 13. Juli 1896 feierte Stanislao Canizzaro unter der Teilnahme der Chemiker der ganzen Welt seinen 70. Geburtstag, und zu dieser Gelegenheit haben dankbare Schüler und Landsleute den vorliegenden schön ausgestatteten Neudruck seiner Abhandlungen, die sich auf allgemeine Fragen unserer Wissenschaft beziehen, veranstaltet. Ausser dem berühmten Sunto di un corso di filosofia chimica, der den deutschen Lesern durch die Ausgabe in den Klassikern der exakten Wissenschaften bereits 1891 zugänglich gemacht worden ist, befinden sich noch acht weitere Abhandlungen über Atomtheorie, Dissociation, unregelmässige Dampfdichten, Strukturformeln, sowie einige Gelegenheitsreden und -aufsätze in der Sammlung; ein Verzeichnis sämtlicher Veröffentlichungen Canizzaros macht den Beschluss.

Die Bedeutung, welche die ersterwähnte Abhandlung Canizzaros für die Einigung der organischen Chemiker bezüglich ihrer Grundanschauungen gehabt hat, ist von Lothar Meyer aus eigenen Erlebnissen in den von ihm verfassten Anmerkungen zu dem erwähnten Bande der „Klassiker“ so lebhaft und anschaulich geschildert worden, dass auf diese Quelle verwiesen werden kann. Aber auch die übrigen, weniger bekannt gewordenen Abhandlungen verdienen gar wohl, gelegentlich wieder vorgenommen zu werden, da auch in ihnen die Fähigkeit des Verfassers, die grossen Zusammenhänge in der Mannigfaltigkeit der Einzelerscheinungen zu sehen, sich in förderlichster Weise geltend macht. *W. O.*

Fünfstellige Tafeln und Gegentafeln für logarithmisches und trigonometrisches Rechnen von H. Schubert. VI + 157 S. Leipzig, B. G. Teubner, 1897. Preis geb. in Leinw. M. 4.—.

Das vorliegende Logarithmenwerk unterscheidet sich von den vorhandenen dadurch, dass es ausser den gewöhnlichen Tabellen für den Übergang vom Numerus, bezw. der Winkelfunktion zum Logarithmus auch die Tabellen der Antilogarithmen enthält, welche den entgegengesetzten Übergang ergeben. Es ist kein Zweifel, dass hierdurch das Rechnen bequemer und damit sicherer gemacht wird. Ferner weichen die trigonometrischen Tabellen vom üblichen dadurch ab, dass man alle Sinus und Tangenten von 0 bis 90° in den Tafeln vorwärts, alle Kosinus und Kotangenten rückwärts zu suchen hat, statt wie gewöhnlich bei 45° umkehren zu müssen.

Die Tafeln sind klar und auf kräftigem Papier gedruckt; die typographische Einrichtung ist mit ersichtlicher Sorgfalt getroffen. Gegen Rechenfehler ist man bei der grösseren Mannigfaltigkeit der Tabellen möglichst dadurch geschützt, dass alle Logarithmen in anderen Typen gesetzt sind, als die Numeri, bezw. die Winkelgrössen. *W. O.*

Aufstellung von Projekten und Kostenanschlägen für elektrische Beleuchtungs- und Kraftübertragungsanlagen von J. Riha. VIII + 438 S. Leipzig, Veit & Co., 1897. Preis geb. in Lein. M. 8.—.

Die Frage einer elektrischen Anlage ist für ein heutiges Laboratorium, insbesondere ein physiko-chemisches, nahezu eine selbstverständliche geworden. Allen den Laboratoriumsleitern, die sich mit solchen Anlagen zu beschäftigen haben,

wird der hier vorliegende Überblick über die Erfordernisse und Bedingungen solcher Anlagen sehr willkommen sein, zumal sich eine grosse Anzahl praktisch wichtiger Winke und Angaben in dem Werke findet. *W. O.*

Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques par P. Duhem. 210 S. Paris, A. Hermann, 1896.

Die ausgedehnte Abhandlung ist zuerst in den Memoiren der naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Bordeaux erschienen und behandelt in der bekannten analytischen Weise des Verfassers einige wichtige und vielfach vernachlässigte Kapitel zur Ergänzung der gewöhnlichen Thermodynamik. Da sich eine Darstellung der Ergebnisse dieser Untersuchungen, soweit sie für den Physikochemiker von besonderem Interesse sind, in dieser Zeitschrift in der eigenen Redaktion des Verf. erscheinen wird, so mag hier die kurze Anzeige genügen. *W. O.*

Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse von P. Jannasch. XII + 314 S. Leipzig, Veit & Co., 1897. Preis geb. in Leinw. M. 6.50.

Der Verfasser hat die Summe einer langen Reihe von eigenen Arbeiten und Laboratoriumserfahrungen in dem vorliegenden Werke zusammengefasst, und so hat es denn auch den Vorzug, dass alle geschilderten Methoden aus eigener Anschauung beschrieben, und nicht wie so oft blosse Auszüge anderweitiger Darstellungen sind. Dieser Vorzug des Buches ist aber in gewissem Sinne seine Schwäche; wer sich an dasselbe hält, wird analysieren lernen, aber er wird genau wie Prof. Jannasch analysieren. Das will sagen, dass die überaus eingehende Schilderung der Methoden und Handgriffe zwar immer brauchbar und wertvoll ist; dass aber das allzu minutiöse Eingehen auf die Einzelheiten geeignet erscheint, der freien Entwicklung des Schülers einen Zwang anzuthun, der sich rächen wird, wenn er sich vor neuen Aufgaben befindet, für deren Lösung er keine Führung erhalten hatte. Denn die analytische Chemie ist in vielfacher Beziehung eine Kunst zu nennen, und für den Unterricht ist hier wie dort nicht die gewissenhafte Ausführung vorgeschriebener Rezepte, sondern die freie Verfügung über die Hilfsmittel des Gebietes als letztes Ziel anzustreben.

Mit der eben berührten Eigentümlichkeit steht in offenbarem Zusammenhange die vollständige Nichtbeachtung der neueren Fortschritte der allgemeinen Chemie in ihrer Anwendung auf die Analyse. Da der Ref. sich selbst um die Darlegung der Bedeutung bemüht hat, welche diese Fortschritte für die geistige Erfassung der analytischen Operationen besitzt, so spricht er hier sozusagen in eigener Sache und konstatiert nur den erwähnten Umstand, ohne seine Meinung darüber ausführlich darzulegen. *W. O.*

Neuere Kühlmaschinen von Dr. H. Lorenz. VIII + 219 S. München 1896. R. Oldenbourg. Preis M. 5.—.

Während der Einfluss, den die Thermodynamik auf die Entwicklung der Dampfmaschinentechnik genommen hat, allgemein bekannt ist, dürfte die Kenntnis des ähnlichen, nur noch viel enger an die Ergebnisse der reinen Wissenschaft geschlossenen Entwicklungsganges der Kühltechnik weniger verbreitet sein. In

der That haben wir es hier mit einem der schönsten Fälle der Entwicklung eines bedeutungsvollen technischen Gebietes auf rein wissenschaftlicher Grundlage zu thun, und es wäre ein dankenswertes Unternehmen, einmal den geschichtlichen Gang der Sache mit Rücksicht hierauf zu schildern.

Das vorliegende Büchlein hat einen wesentlich praktischen Zweck; es soll alle diejenigen, welche mit Kühlanlagen zu thun haben, in den Besitz der erforderlichen Kenntnisse setzen, solche zu beurteilen und zu planen. Seit die physikalisch-technische Reichsanstalt in der Einrichtung eines maschinell zu kühlenden Raumes vorangegangen ist, wird es auch für die wissenschaftlichen Laboratorien der Hochschulen ein Gegenstand der Erörterung, ob und wie eine solche Anlage einzurichten wäre. Hierüber befindet sich bequeme und vor allem zuverlässige Auskunft in dem Werke, dessen Verfasser nicht nur als Autor wertvoller thermodynamischer Spezialarbeiten auf diesem Gebiete, sondern auch als Herausgeber einer deutschen Fachzeitschrift über die gesamte Kälteindustrie für die Aufgabe besonders geeignet ist.

Die Behandlung ist völlig elementar, aber doch bis auf den neuesten Stand der Sache geführt. Die behandelten Gegenstände sind: Methoden und Arbeitsverbrauch der Kälteerzeugung; die Konstruktion der Kompressoren; die Apparate zur Abgabe und Aufnahme der Wärme; die Flüssigkeitskühlung; die Luftkühlung; die Eiserzeugung; die Erzeugung und Verwendung der Kälte bei abnorm tiefen Temperaturen. In dem letzten Kapitel sind die Methoden von Pictet, Olczewski und Dewar, sowie die von Linde geschildert.

Die langsam aber deutlich heraufdämmernde physikalische Chemie bei Temperaturen, die viel tiefer oder viel höher liegen, als die gewöhnliche, wird sicher durch das Buch Anregung und Förderung erfahren. *W. O.*

Quantitative Analyse durch Elektrolyse von A. Classen. 4. Aufl., unter Mitwirkung von W. Löb. VIII + 249 S. Berlin, J. Springer, 1897. Preis geb. in Leinw. M. 8.—.

In der letzten Auflage ist das wohlbekannte Werk, auf dem für lange Zeit wesentlich unsere Kenntnisse der Elektroanalyse beruhten, bedeutend erweitert und verbessert worden. So ist eine theoretische Einleitung hinzugekommen, deren Standpunkt ein erfreulich moderner ist. Ferner ist ein bedeutend grösseres Gewicht auf die Messung der elektrischen Grössen bei der Analyse gelegt worden, und es ist neben der Beschreibung der Messinstrumente eine grosse Zahl entsprechender Angaben mitgeteilt. Ebenso wird die Beschreibung der jetzigen Einrichtung des elektroanalytischen Laboratoriums in Aachen für die Vielen von Interesse sein, welche ähnliche Einrichtungen bei sich zu treffen vorhaben.

Die Darstellung ist überall vollständig und sachgemäss. Für eine spätere Auflage wäre vielleicht darauf hinzuweisen, dass ziemlich viel Raum in dem Buche für entbehrliche Dinge, wie die Polemik gegen Rüdorff und die Beschreibung älterer, jetzt verlassener Einrichtungen beansprucht worden ist. Wenn, wie zu erwarten, eine schnelle Weiterentwicklung des Gebietes eine neue Auflage nötig machen wird, so kann für die inzwischen gefundenen Fortschritte durch Fortlassung jener Teile Raum geschafft werden. *W. O.*

Ueber den Teilungskoëffizienten und abnorme Diffusion.

Von

G. Tammann.

(Mit 2 Figuren im Text.)

1. Ist einem Stoffe die Möglichkeit geboten sich zwischen zwei verschiedenen Phasen eines im Gleichgewicht befindlichen Systems zu teilen, so geht bekanntlich die Verteilung desselben gewöhnlich so vor sich, dass der Stoff schliesslich in gleichen Volumina beider Phasen in verschiedener Menge vorhanden ist. Nähert man das System durch Änderung der Temperatur oder des Drucks seinem kritischen Zustande, so wird der Teilungskoëffizient jedes einzelnen der im System vorhandenen Stoffe sich immer mehr und mehr dem Werte Eins nähern, bis derselbe in dem kritischen Zustande den Wert Eins annimmt.

Da es im kritischen Zustande zum Aufbrauch einer der Phasen keiner Energieänderung des Systems bedarf, so folgt hieraus, dass die Teilungskoëffizienten jedes einzelnen Stoffes für den kritischen Zustand des Systems gleich eins werden, da sonst bei der Mischung der Phasen Arbeit gewonnen werden könnte, was der Definition des kritischen Zustands widerspräche.

Davon, dass der Teilungskoëffizient im kritischen Zustande gleich eins wird, kann man sich durch folgende Versuche überzeugen. Fügt man zu einer Mischung von 10 cbcm Benzol und 15 cbcm nicht ganz wasserfreier Essigsäure einige Tropfen Wasser, so tritt bei Zimmertemperatur die Bildung zweier Phasen ein. Nach E. Duclaux[1]) soll sich das Gemisch schon ohne Wasserzusatz in zwei Schichten teilen, wahrscheinlich enthielt die von ihm benutzte Essigsäure nicht unerhebliche Mengen von Wasser. Färbt man dann die Flüssigkeit durch Zusatz einer Lösung von Triphenylrosanilin in Essigsäure, so geht der Farbstoff zum allergrössten Teil in die untere Schicht. Fügt man dann einige Tropfen Essigsäure unter Umschütteln zu, so wird die Färbung

[1]) Ann. chim. et de phys. **5**, 7 (1876).

der oberen Schicht dunkler und die der unteren heller. Die Wirkung geringer Zusätze von Essigsäure auf den Teilungskoëffizienten des Farbstoffs ist so erheblich, dass man eine Flasche mit Vergleichsflüssigkeit vor dem Zusatz von Essigsäure kaum bedarf, um die Änderung des Färbungsunterschiedes beider Schichten wahrzunehmen. Durch geringen Wasserzusatz kann man den Unterschied in der Färbung der beiden Phasen leicht verstärken. Stellt man sich eine Mischung von der kritischen Temperatur 18° her und kühlt verschiedene Portionen derselben auf Temperaturen zwischen 0° bis 18° ab, so sind die Färbungen der beiden Schichten um so verschiedener, je niedriger die Temperatur des Systems ist. Ähnliches kann man bei sehr verschiedenen Systemen, aufgebaut aus Äther, Alkohol und Wasser, oder solchen, in denen der Äther durch Isobutyl- oder Amylalkohol ersetzt ist, beobachten, nachdem man einen beliebigen Farbstoff, z. B. Malachitgrün, zugesetzt hat.

Die Gleichheit der Konzentrationen eines Farbstoffs in beiden Phasen beim kritischen Punkt könnte man benutzen, um mittels des Spektrophotometers die kritische Temperatur eines Systems, gebildet aus einer beliebigen Anzahl von Stoffen, zu bestimmen. Die Konzentrationen des Farbstoffs, als Ordinaten zu den Temperaturen als Abscissen aufgetragen, würden eine parabelartige Kurve geben, deren Scheitel-Tangente die Temperaturaxe senkrecht im kritischen Punkt schneidet. Die Kurven sind ihrer Gestalt und Bedeutung nach ganz ähnlich den von Alexejew[1]) für die Löslichkeit von Phenol in Wasser und andere Kombinationen bestimmten.

Besteht das System aus zwei Stoffen in zwei Phasen, Dampf und Flüssigkeit, und ist einer der beiden Stoffe schwer flüchtig, so wird auch hier in der Nähe der kritischen Temperatur der schwer flüchtige Stoff in erheblicher Menge sich im Dampf finden, und bei der kritischen Temperatur wird die Konzentration desselben in beiden Phasen gleich sein. Die erhebliche Löslichkeit von Jodkalium[2]) in Alkoholdampf in der Nähe der kritischen Temperatur hat demgemäss nichts befremdendes.

2. Wird in einem System aus beliebig vielen Stoffen in zwei Phasen die Dichte beider Phasen bei der kritischen Temperatur gleich, so wird die gegenseitige Anziehung der Molekel in beiden Phasen oder der Binnendruck in denselben gleich sein. Diese Gleichheit kann aber nur dann eintreten, wenn auch die Zusammensetzung beider Phasen dieselbe

---

[1]) Wied. Ann. **28**, 305 (1886).

[2]) Hanney und Hogarth, Proc. Roy. Soc. **30**, 178 u. 484 (1880).

ist. Unterhalb der kritischen Kurve wird der Binnendruck in beiden Phasen verschieden, und dementsprechend wird auch der Teilungskoëffizient eines Stoffes zwischen beiden Phasen von der Eins verschieden sein. Die Grösse der Anziehungskräfte, welche die ungleiche Verteilung des Stoffs zwischen zwei Phasen bewirken, konnte bisher nicht bestimmt werden. Jetzt scheint ein Weg zu diesem Ziele offen, auf welchen im folgenden hinzuweisen gestattet sein möge, obwohl das zur Prüfung desselben nötige Material bisher noch nicht beschafft wurde.

Löst man in einer Flüssigkeit vom Binnendruck K einen anderen Stoff auf, so ändert sich hierbei der Binnendruck. Die Änderung desselben $\varDelta K$ ist, wie früher gezeigt, bestimmbar. Ist die Lösung so weit verdünnt, dass die Molekel des gelösten Stoffes sich gegenseitig nur so schwach anziehn, dass ihre Anziehung gegenüber den Anziehungen der Molekel des Lösungsmittels, A_{L_2}, und denen der Molekel beider Stoffe, A_{L_g}, verschwindet, so kann man schreiben

$$K + \varDelta K = A_{L_2} + A_{L_g}. \tag{1}$$

Da ferner bei der Auflösung das Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit sich ändert, so wird die gegenseitige Anziehung ihrer Molekel, welche vor dem Zusatz $K = A_{L_1}$ betrug, sich ändern. Die ursprüngliche Flüssigkeit kann nicht nur durch Zusatz des gelösten Stoffs auf das Volumen der Lösung gebracht werden, sondern auch durch eine Änderung des äusseren Drucks um $\varDelta p$. Da die Verteilung der Molekel des Lösungsmittels bei derselben Temperatur in der Lösung unter dem äusseren Druck p und im Lösungsmittel unter dem äusseren Druck $p + \varDelta p$ dieselbe ist, weil von beiden dasselbe Volumen erfüllt wird, so wird auch ihre gegenseitige Anziehung A_{L_2} dieselbe sein. Da ferner innerhalb gewisser Grenzen einer Änderung des äusseren Drucks eine gleiche Änderung des Binnendrucks K entspricht, so ist

$$A_{L_2} + \varDelta p = K. \tag{2}$$

Nach Vergleichung von (1) und (2) folgt ein Wert für die Anziehung zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes, welcher mit Hilfe von Wärmeausdehnungen der Lösungen bei Kenntnis der thermodynamischen Oberfläche des Lösungsmittels auszuwerten ist,

$$A_{L_g} = \varDelta K + \varDelta p. \tag{3}$$

Ist in der Lösung die Anziehung zwischen den Molekeln des gelösten Stoffs und des Lösungsmittels A_{L_g}, so ist dieselbe für Molekel des gelösten Stoffs, welche sich an der Oberfläche der Lösung befinden, $\frac{1}{2} A_{L_g}$, da hier die Molekel des gelösten Stoffs nur der Wirkung der Hälfte der Lösungsmolekel ausgesetzt sind.

In der Grenzschicht zwischen beiden Phasen des Systems wirken auf die Molekel des gelösten Stoffs die Anziehungskräfte zu den Molekeln der beiden Lösungsmittel, gegen die Komponente dieser einander entgegengesetzten Kräfte wirkt die Komponente, welche gleich ist der Differenz der lebendigen Kräfte der Molekel des gelösten Stoffs in den der Grenzschicht benachbarten Schichten. Bezeichnen π_1 und π_2 die kinetischen Drucke des gelösten Stoffs in den beiden Lösungsmitteln 1 und 2, und AL_{g_1} und AL_{g_2} die Anziehungen, welche der gelöste Stoff in jedem der Lösungsmittel erleidet, so gilt

$$\pi_1 - \pi_2 + \tfrac{1}{2} AL_{g_1} - \tfrac{1}{2} AL_{g_2} = 0, \tag{4}$$

da im Gleichgewichtszustande die Summe der auf die Molekel in der Grenzschicht wirkenden Kräfte gleich null ist.

Sind beide Flüssigkeiten in gleicher Menge vorhanden, und ist der kinetische Druck des gelösten Stoffs proportional seiner Konzentration, so ist, wenn π den kinetischen Druck des im ganzen Volumen des Systems gleichmässig verteilten gelösten Stoffs bedeutet,

$$\pi_1 + \pi_2 = 2\,\pi. \tag{5}$$

Dann folgt für den Teilungskoëffizienten, das Verhältnis der Konzentration c_1 und c_2 des dritten Stoffes in den beiden Flüssigkeiten, die Beziehung

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\pi + \tfrac{1}{4}(AL_{g_1} - AL_{g_2})}{\pi - \tfrac{1}{4}(AL_{g_1} - AL_{g_2})}. \tag{6}$$

Ändern sich π_1, π_2, AL_{g_1} und AL_{g_2} proportional der Konzentration, so ist der Teilungskoëffizient unabhängig von der Konzentration.

Beim kritischen Punkt des Systems wird $AL_{g_1} - AL_{g_2} = 0$ und der Teilungskoëffizient $\frac{c_1}{c_2} = 1$.

Salze, Säuren und Basen haben, soviel bekannt, in wässeriger Lösung bedeutend grössere ΔK-Werte als in anderen Lösungsmitteln, z. B. Äther, darum wird in diesen Fällen die bei weitem grössere Menge des dritten Stoffes aus dem Äther in das Wasser gehen.

3. Dieselben Kräfte, welche die ungleiche Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen bewirken, können zu abnormer Diffusion, welche darin besteht, dass ein Stoff sich von Orten seines kleineren osmotischen Drucks zu solchen höheren osmotischen Drucks bewegt, Veranlassung geben. Ändert sich in einem System, bestehend aus zwei Stoffen, die Zusammensetzung der aufeinanderfolgenden Schichten kontinuierlich, so wird ein dritter Stoff, der gleichmässig in diesem System verteilt wird, nicht in dieser gleichmässigen Verteilung beharren können, weil von Schicht zu Schicht anziehende Kräfte wirken werden, welche die ursprünglich gleichmässige Verteilung zu stören streben. Der Teilungs-

koëffizient des dritten Stoffes zwischen zwei fiktiven Schichten wird nicht gleich eins sein.

Schaltet man in einem Diffusionscylinder mit kontinuierlichem Konzentrationsgefälle an irgend einer Schicht eine Zusatzkraft ein, so wird an dieser Stelle in dem vorher kontinuierlichen Konzentrationsgefälle eine Diskontinuität auftreten, welche sich mit der Zeit immer deutlicher ausbilden wird. Schichtet man z. B. auf eine Lösung von Jod in wässeriger Jodkaliumlösung eine ätherische Lösung der gleichen Jodkonzentration, so wird die oberste Schicht der wässerigen Lösung bald farblos und die unterste Schicht der ätherischen Lösung sehr dunkel. An der Stelle der Grenzschicht bildet sich eine sehr deutlich sichtbare Diskontinuität im Konzentrationsgefälle aus. Sind jene Zusatzkräfte kontinuierliche Funktionen der Schichtenhöhe, so wird auch das Konzentrationsgefälle keine Diskontinuitäten aufweisen. Beispiele abnormer Diffusion bei kontinuierlichem Konzentrationsgefälle sind wohl bisher nicht bekannt. Schon früher hat R. Abegg[1]) bemerkt, dass Diffusion gegen das Konzentrationsgefälle eintreten kann. Abegg schichtete auf eine wässerige Salzlösung eine ebensolche mit Zusatz von Alkohol, beide Lösungen enthielten in gleichen Volumina das Salz in gleicher Menge. Während der Alkohol in die Tiefe diffundierte, nahm der Salzgehalt der unteren Schichten zu. Abegg erklärt diese Thatsache durch den Umstand, dass der osmotische Druck des Salzes durch Alkoholzusatz zunimmt. Es handelt sich in diesem Falle wahrscheinlich nur um eine Diffusion gegen das Konzentrationsgefälle, nicht gegen das Gefälle des osmotischen Drucks. Beispiele für letztere Fälle abnormer Diffusion findet man in der Beschreibung folgender Versuche.

In eine Flasche von quadratischem Querschnitt (3 cm Seitenlänge) wurden 25 cbcm Methylalkohol gebracht und nach Zusatz von 1 cbcm einer Farbstofflösung in Wasser oder Alkohol unter diese Lösung 25 cbcm einer wässerigen Lösung mit demselben Farbstoffzusatz mittels einer Pipette geschichtet. Die Flaschen wurden dann in ein grösseres Wasserbad gestellt, um Mischung der Schichten, veranlasst durch Konvektionsströme, zu verhindern. Da die Lösungen roter und gelber Farbstoffe häufig für die von ihnen durchgelassenen Strahlen sehr permeabel sind, so unterscheiden sich verschieden konzentrierte Lösungen derselben ihrer Farbe nach wenig voneinander. Die Intensität der Färbung ändert sich besonders bei blauen Lösungen sehr stark mit der Konzentration. Aus diesen Gründen wurden die meisten Versuche mit blauen Farbstoffen angestellt.

[1]) Diese Zeitschr. 11, 257 (1893).

Alkaliblau. Triphenylrosanilinsulfonsaures Natron.

Die beiden ursprünglichen, gleiche Mengen Farbstoff in gleichen Volumina enthaltenden Lösungen unterscheiden sich in ihrer Färbung. Die Lösung in Methylalkohol hatte eine ins Violette spielende Nüance, während die wässerige Lösung dunkler und rein blau gefärbt war. Nach 24 Stunden hatte sich etwas unterhalb der ursprünglichen Grenzschicht eine ganz helle Schicht gebildet, welche allmählich abschattiert in die obere Schicht überging. Unter der hellen Schicht begann mit ziemlich scharfer Grenze die untere tief dunkelblaue, hauptsächlich Wasser enthaltende Schicht. Die helle Schicht bewegte sich während der folgenden Tage nach unten, wobei die untere dunklere Schicht immer dunkler und die obere hellere immer heller wurde. Ganz ähnlich verlief ein Versuch, in welchem an Stelle von Methylalkohol Äthylalkohol genommen wurde. Wählt man die ursprünglichen Lösungen so stark gefärbt, dass dieselben in der oben bezeichneten Dicke fast ganz undurchsichtig sind, so wird die untere Schicht innerhalb drei Tagen vollständig undurchsichtig. Durch die helle, wenig gefärbte Schicht über ihr kann man die Umrisse von Gegenständen sehr deutlich erkennen, während die Erkennung derselben durch die oberste Schicht Schwierigkeiten macht. Die Konzentration der unteren, dunklen Schichten ist schätzungsweise nach zehn Tagen mindestens zehnmal grösser als die der hellen Schicht. Beistehendes Diagramm giebt einen ungefähren Überblick der Abhängigkeit der Färbungsintensität i der Schichten von ihrer Höhe h. Fig. 1 bezieht sich auf den Beginn des Versuchs, Fig. 2 auf den fünften Tag der Versuchsdauer.

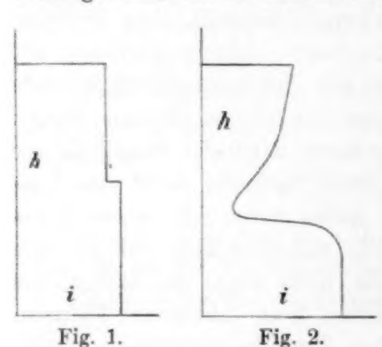


Fig. 1. Fig. 2.

In unserem Diffusionscylinder hat man zwei verschiedene Konzentrationsgefälle, das des Farbstoffs und das Konzentrationsgefälle des Alkohols oder des Wassers. Wie orientierende Versuche nach der Methode von O. Wiener[1]) zeigten, scheinen die Stellen der stärksten Änderung beider Konzentrationsgefälle zusammenzufallen.

Der Farbstoff wandert also von Stellen kleineren osmotischen Drucks zu solchen höheren Drucks, aus den stark methylalkoholhaltigen in die wasserreicheren Schichten.

[1]) Wied. Ann. 49, 105 (1893)

Baumwollblau. Triphenylrosanilintrisulfonsaures Natron.

Die beiden ursprünglichen Farbstofflösungen unterscheiden sich wenig in ihrer Färbung, die wässerige Lösung war etwas dunkler blau als die gleich konzentrierten Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol. Nach 24 Stunden hatte sich an der ursprünglichen Grenzschicht eine schmale, sehr dunkle Schicht gebildet, unterhalb der eine hellere Schicht über der untersten, breiten, dunkleren Schicht lagerte. Mit der Zeit bewegte sich die dunkelste schmale Schicht nach unten, und die unter ihr befindliche hellere Zone wurde immer schmäler. Am fünften Tage befand sich die schmale dunkelste Schicht etwa ein Drittel der Gesamthöhe vom Boden entfernt und grenzte direkt an die nur etwas hellere, unter ihr befindliche Lösung, welche bedeutend dunkler gefärbt war als die Lösung oberhalb der dunkelsten Schicht.

Der Farbstoff hatte sich anfangs in Schichten angehäuft, die Alkohol und Wasser in annähernd gleichen Mengen enthalten, wie man sich nach Wiener überzeugen kann. Diese Schicht war dann nach unten gewandert, indem sie den Farbstoff vor sich hertrieb und ihn aus den oberen Schichten nach sich zog. Der Grund des Unterschiedes dieses vom vorigen Falle ist wohl darin zu suchen, dass im ersten Falle der Teilungskoëffizient mit dem Wassergehalt der Schicht beständig zunimmt, im zweiten Falle aber für eine Mischung von Wasser und Alkohol einen Maximalwert erreicht.

Methylenblau. Chlorwasserstoffsaures Salz des Tetramethyl-*p*-diamidothiodiphenylamins.

Die wässerige Lösung und die in Methylalkohol waren anfangs fast gleich gefärbt. Nach 24 Stunden hatte sich an beiden Seiten der ursprünglichen Grenzschicht eine breite helle Zone gebildet, über welcher sich eine dunklere Schicht befand, deren Färbung dunkler war als die der obersten und untersten Schicht von unveränderter Farbe. Mit der Zeit breitete sich die hellere Zone nach unten und die dunklere nach oben aus. Am fünften Tage war das oberste Drittel des Flascheninhalts recht dunkel, etwa zweimal konzentrierter als die unteren helleren Schichten. Methylenblau wandert also von wasserreicheren zu methylalkoholreicheren Schichten, entgegengesetzt der Richtung, in der Alkaliblau wandert. Ganz ähnlich dem Methylenblau verhält sich das Echtblau.

Triphenylrosanilin. Die ursprüngliche wässerige Lösung war etwas dunkler und violetter gefärbt als die in Methylalkohol, welche rein blau war. Nach 24 Stunden hatte sich an der Stelle der ursprünglichen Grenzschicht eine fast farblose Schicht gebildet, welche nach

oben hin allmählich abschattiert war. Unter der fast farblosen Schicht lag eine tiefdunkle Schicht, dunkler als die ihr folgende untere. Damit der Farbstoff, welcher in reinem Wasser unlöslich ist, sich während des Versuchs nicht ausscheidet, kann man zur wässerigen Lösung desselben ausser der alkoholischen Farbstofflösung noch etwas Alkohol hinzufügen.

Nigrosin. $C_{36}H_{26}N_3SO_3Na$.

Die Lösung in Methylalkohol ist etwas dunkler als die wässerige. Nach 24 Stunden hatte sich an der Stelle der ursprünglichen Grenzschicht eine breite hellere Schicht gebildet, unterhalb der eine dunklere Schicht über der untersten von ursprünglicher Färbung lagerte. Mit der Zeit wurde die hellere mittlere Schicht immer breiter und die unterste immer dunkler, während die obersten Schichten heller wurden. Der Farbstoff geht also von alkoholreicheren Schichten zu wasserreicheren.

Indigkarmin. Indigosulfonsaures Kali.

Die Lösungen in Methylalkohol oder Äthylalkohol sind etwas violetter gefärbt als die wässerige, gleich konzentrierte Lösung, welche rein blau ist. Nach zwei Tagen ist der Unterschied in der Färbung des oberen und unteren Teiles geschwunden. Es scheint über der ursprünglichen Grenzschicht eine etwas dunklere, undeutlich begrenzte Schicht zu schweben. Der Farbstoff scheint sich ein wenig zu den alkoholreicheren Schichten zu verschieben.

Malachitgrün. Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol.

Die Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol waren rein grün, die in Wasser blaugrün gefärbt. Am zweiten bis vierten Tage lagerte über der ursprünglichen Grenzschicht eine dunkler grüne Schicht, die unter dieser liegende war heller als die weiter nach unten folgende. Der Farbstoff geht also zu den alkoholreicheren Schichten.

Jod. Obwohl Jod, gelöst in organischen Flüssigkeiten, mit diesen in Reaktion tritt und dadurch in gebundenen Zustand übergeht, so mögen trotz dieser Komplikation einige Versuche über die Diffusion des Jods Platz finden. Der Gehalt an freiem Jod nimmt in einer 0·025-normalen Lösung von Jod im Verlauf zweier Tage bei Zimmertemperatur in Methylalkohol um über 90 %, in Aceton um 60 %, in Petroleumäther um 55 %, in Äthylalkohol um 40 %, in Amylalkohol um 25 %, in Toluol um 15 %, in Propylalkohol um 10 % und in Äthyläther gar nicht ab.

Beim Schichten einer Lösung von Jod in Äther auf eine solche

gleichgefärbte von Jod in Methylalkohol wird die oberste Methylalkoholschicht heller.

Schichtet man auf eine Lösung von Jod in Amylalkohol eine gleich konzentrierte Lösung von Jod in Aceton, so enthält nach zwei Tagen die dunklere Acetonlösung 20 % mehr freies Jod als die hellere Lösung in Amylalkohol, trotzdem die Menge des freien Jods in dieser Zeit in Aceton um 60 % und die im Amylalkohol nur um 25 % abnimmt. Bei einem analogen Versuche mit Jod in Äther und Aceton war nach zwei Tagen in der oberen heller gewordenen ätherischen Schicht 25 % weniger Jod vorhanden als in der unteren dunkleren, mehr acetonhaltigen Schicht, trotzdem der Jodtiter der Acetonlösung in dieser Zeit um 60 % und der des Äthers gar nicht abnahm.

Zwischen gleich konzentrierten Lösungen von Jod in Äther und Propylalkohol, Äther und Amylalkohol tritt innerhalb zweier Tage keine der Farbe nach merkliche Verschiebung des Jods ein.

Rohrzucker, Phosphin, Echtblau und Nigrosin. Unter Wasser wurde eine 50 prozentige Lösung von Rohrzucker geschichtet, nachdem zu beiden Flüssigkeiten die gleiche Menge der genannten Farbstoffe zugesetzt worden war. Nach vier Tagen konnte man deutlich in allen genannten Systemen oberhalb der ursprünglichen Trennungsschicht eine dunklere Schicht, die nach oben hin allmählich abschattiert war, wahrnehmen. Unter dieser lagerte eine hellere Schicht, welche nach unten hin allmählich in eine dunklere überging. Die genannten Farbstoffe diffundierten also zu zuckerärmeren Schichten.

Sämtliche oben beschriebene Versuche wurden nach 3 bis 10 Tagen abgebrochen. Zu Beginn derselben war bei manchen die Färbung einzelner Schichten nicht merklich verschieden, bei anderen war ein Unterschied zwischen den beiden ursprünglichen gleichmässig gefärbten Schichten vorhanden. Dann traten in einzelnen Schichten, besonders in den mittleren, sehr deutliche Differenzen in der Färbung auf, die sich mit der Zeit immer stärker und stärker ausbilden, bis die Färbungsdifferenzen ein Maximum erreichen. Schreitet nun mit der Zeit der Ausgleich des Konzentrationsgefälles der beiden Flüssigkeiten immer weiter vor, so beginnt der Rückstrom des zersetzten Farbstoffs, welcher die Farbendifferenzen allmählich ausgleicht, und sind schliesslich die beiden Flüssigkeiten in allen Schichten in derselben Konzentration vorhanden, so muss sich schliesslich auch der Farbstoff in allen Schichten zu gleicher Konzentration verteilen und damit das System ins Gleichgewicht gelangen.

Fügt man zwei Farbstoffe, von denen der eine zu wasserreicheren, der andere zu wasserärmeren Schichten geht, in gleicher Konzentration zu Alkohol und Wasser, welche übereinandergeschichtet sind, so werden zwei entgegengesetzte Diffusionsströme zustande kommen. Solche entgegengesetzte Ströme zwischen Schichten gleicher Konzentration kann man leicht realisieren, wenn man die oben mitgeteilten Versuchsergebnisse mit einem Farbstoff berücksichtigt. Setzt man z. B. Nigrosin und Methylenblau zu Alkohol und Wasser und bereitet sich zwei Versuchsflaschen, in denen sich nur je einer der Farbstoffe in derselben Konzentration befindet, so ergeben die beiden hintereinander gestellten Flaschen mit den Vergleichssystemen ein Bild, das sich von dem der Flasche mit beiden Zusätzen nicht unterscheidet. Die oberen Schichten sind am fünften Tage durch Methylenblau, die untersten durch Nigrosin dunkler gefärbt als die mittleren. Aus der Beschreibung der Versuche mit einem Farbstoff wird man noch einige andere zu diesem Zweck brauchbare Kombinationen auswählen können.

4. Etwas andere abnorme Diffusionsströme, wenn man will, osmotische Ströme treten in Systemen auf, deren Gleichgewichtsdruck noch vor kurzem Raoult[1]) zu messen suchte. Raoult giebt an, dass in Systemen, aufgebaut aus Methylalkohol, Schweinsblase und Äther der osmotische Strom vom Methylalkohol zum Äther geht. In einem solchen System diffundieren beide Stoffe Methylalkohol und Äther durch die sie trennende Membran. Die Menge des Methylalkohols ist aber bedeutend grösser als die des Äthers. Ersetzt man den Äther durch Mischungen von 0·2 Teilen Äther und 0·8 Teilen Methylalkohol, oder von 0·8 Teilen Äther und 0·2 Teilen Methylalkohol, so ändert sich die Erscheinung ihrer Qualität nach nicht. Ersetzt man aber in den genannten Systemen die Schweinsblase durch eine Kautschukmembran, so tritt eine Umkehr des Stroms, oder genauer eine Umkehr in dem Verhältnis der die Membran in verschiedener Richtung durchsetzenden Quantitäten von Methylalkohol und Äther ein. Sucht man sich über die Konzentration des Äthers und Methylalkohols in den die Flüssigkeiten trennenden Grenzschichten von Schweinsblase oder Kautschuk Rechenschaft zu geben, so kann der Wechsel der Stromrichtung beim Wechsel der Membran leicht vorausgesehen werden.

Zu diesem Zweck wurden folgende Versuche angestellt. Ein Stück lufttrockner Schweinsblase von 0·825 g Gewicht wurde in über Kalk destillierten Methylalkohol gebracht. Nach 24 Stunden wurde das Stück

---

[1]) Diese Zeitschrift **17**, 737.

rasch abgetrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme betrug 0·191 g. Nach dem Trocknen erfolgte eine Gewichtsabnahme von 0·248 g. Bei der Wiederholung desselben Versuchs an demselben Stück ergab sich eine Gewichtszunahme von 0·252 und eine Gewichtsabnahme von 0·274 g. Ein anderes Stück derselben Blase von 0·716 g war nach 24 stündigem Liegen in Äther und schnellem Abtrocknen um 0·013 g leichter geworden. Beim darauffolgenden Trocknen verlor dasselbe 0·016 g Äther. Bei Wiederholung desselben Versuchs ergab sich der erste Gewichtsverlust zu 0.009 g und der zweite zu 0·020 g.

Schweinsblase nimmt also ca. 30% ihres Gewichts an Methylalkohol und nur 2·5% an Äther auf.

1·102 g Kautschuk wurden nach 24 stündigem Liegen in Methylalkohol um 0·012 g leichter. Nach dem Trocknen trat ein weiterer Gewichtsverlust von 0·016 g ein und bei der Wiederholung des Versuchs ein solcher von 0·018 g. In Äther schwillt der Kautschuk auf mindestens das dreifache seines Volumens an, die so gequollene Masse ist so weich und klebrig, dass man sie nicht, ohne zu zerreissen, abtrocknen kann.

In Schweinsblase löst sich ca. 10 mal mehr Methylalkohol als Äther und in Kautschuk ungefähr 100 mal mehr Äther als Methylalkohol. Gesetzt, dass die Molekel beider Flüssigkeiten bei der Diffusion durch die Substanz der Blase oder der Kautschuklamelle ungefähr gleiche Widerstände erfahren, so wird durch die Blase ca. 10 mal mehr Methylalkohol in den Äther als Äther in den Methylalkohol diffundieren. In der Kautschuklamelle wird sich das Verhältnis umkehren. Auch hier ist für die Diffusion der Teilungskoëffizient der Membran für beide Flüssigkeiten bestimmend.

Ueber das Verhältnis zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Konzentration der Wasserstoffionen.

Von

Wilh. Palmaer.

Die vorliegende Untersuchung wurde während der ersten Hälfte des Jahres 1896 bei Herrn Professor Arrhenius in Stockholm ausgeführt; es sei mir gestattet, auch hier meinem hochverehrten Lehrer herzlichen Dank zu sagen. An anderem Orte ist über die Arbeit ausführlich berichtet worden[1]), und ich möchte ein für allemal darauf hinweisen; hier soll nur das Hauptsächliche wiedergegeben werden.

Die Inversionsgeschwindigkeit einer Säure ist bekanntlich der Konzentration der Wasserstoffionen nicht genau proportional, sondern nimmt mit steigender Verdünnung zu rasch ab. Dies wird zum Teil durch die „Neutralsalzwirkung“ erklärt[2]); bei grossen Verdünnungen treten aber viel grössere Abweichungen auf. So fand Arrhenius[3]) bei 0·002-normaler Bromwasserstoffsäure die Reaktionsgeschwindigkeit 6·12, wonach für 0·0005-normale Säure der Wert 1·53 sich berechnen lässt. Statt dessen wurde 1·34 gefunden, somit eine Abweichung von 12%. Man hat dies auf Rechnung der Neutralisation der Säure durch das Glas etc. geschrieben und auch hinfort bei chemisch-dynamischen Berechnungen Proportionalität vorausgesetzt. Bei der allgemeinen Natur der Frage schien eine genaue Untersuchung und eventuelle Elimination der verschiedenen Fehlerquellen erwünscht, und ich habe diese Aufgabe in Angriff genommen, obschon Trevor beiläufig einige mit der Theorie gut stimmende Versuche angestellt hat[4]).

1. Zur Theorie der Inversion.

Ich habe über den Inversionsverlauf einige Rechnungen angestellt, deren Resultate hier angeführt werden.

[1]) Öfversigt af Svenska Vet. Akad. Förh. 1897, Nr. 1, Seite 5.
[2]) Vergl. Arrhenius, diese Zeitschr. **4**, 244 (1889).
[3]) Diese Zeitschr. **4**, 239 (1889).
[4]) Diese Zeitschr. **10**, 330 (1892).

Zuerst untersuchte ich rechnerisch, ob es bei mässigem Anspruche auf Genauigkeit wirklich zulässig ist, die Wassermenge während der Inversion konstant anzusetzen, wie dies gewöhnlich geschieht. Ich fand, dass dies der Fall ist, denn die einzelnen Werte einer Versuchsreihe werden so, im Vergleich miteinander, um höchstens 0·1% fehlerhaft sein, wenn der Zuckergehalt 100 g auf ein Liter beträgt.

Ferner wurde der Einfluss der Konzentration der Zuckerlösung berechnet, und es ist leicht zu finden, dass z. B. bei 40% iger Zuckerlösung der Geschwindigkeitskoëffizient 0·725 mal kleiner ausfallen sollte als bei 4% iger Lösung, wenn man die Versuche immer nach der Formel für monomolekulare Reaktionen berechnet. Die Werte, welche Ostwald[1]) und Spohr[2]) gefunden haben, gehen jedoch in gerade entgegengesetzter Richtung, und man hat somit mit viel grösseren Abweichungen zu thun, als man bisher annahm.

Bei der Berechnung meiner Versuche, wobei die Zuckerkonzentration immer dieselbe war, benutzte ich die bekannte Formel:

$$\varrho = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'},$$

wobei ϱ den Geschwindigkeitskoëffizienten, α_0, α und α_0' die Winkel beim Anfang, bezw. nach t Minuten und bei vollendeter Inversion bedeuten.

2. Die Versuchsmethode.

Die von mir angewendete Versuchsmethode war in ihren Hauptzügen mit der von Arrhenius[3]) benutzten Modifikation des Verfahrens von Ostwald u. a. so übereinstimmend, dass von einer allgemeinen Beschreibung hier abgesehen werden kann. Einzelne Verhältnisse werde ich jedoch besprechen.

Die zu den Versuchen gewählte Säure war Salzsäure. Die Konzentration der Zuckerlösung war stets fast genau 100 g im Liter.

Zur Abkühlung der Proben lässt man zweckmässig Wasser aus der Leitung das Polarimeterrohr umspülen; die Temperatur des Wassers variiert aber im Laufe der Zeit etwas, und es dürfte hier darauf hingewiesen werden, dass die betreffende Korrektion exakt und bequem angebracht wird, indem man dem Winkel α_0' einen der Temperatur des Kühlwassers entsprechenden Wert giebt. Der Einfluss der Temperatur auf die Drehung des Invertzuckers (α_0') ist ja genau bekannt, während

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie (N. F.) **31**, 315 (1885).
[2]) Journal f. prakt. Chemie (N. F.) **33**, 265 (1886).
[3]) Diese Zeitschr. **4**, 234 (1889).

die Drehung des Rohrzuckers (α_0) durch die Temperatur nicht merklich beeinflusst wird.

Ich beobachtete, dass etwa 45′ erforderlich waren, bis die bei Zimmertemperatur zubereitete Flüssigkeit (100 cm³) die Temperatur des Thermostaten (+ 48°) bis auf 0·01° genau angenommen hatte; ebenso konstatierte ich, dass eine mittels einer vorgewärmten Pipette aufgesogene und dann zurückgelassene Lösung während des Aufsaugens um etwa 3° abgekühlt wurde und etwa 20′ brauchte, um aufs neue die Thermostatentemperatur bis auf 0·01° genau zu erreichen. Diese Ergebnisse wurden beim Vermischen und Probenahme genau berücksichtigt; eine Folge derselben war, dass der Anfangswinkel bei 0·1-normaler Säure wegen schon vorgeschrittener Inversion klein wurde.

Ferner wurde ermittelt, dass, unter den betreffenden Versuchsbedingungen, die Inversion während des Abkühlens der Probe im Polarimeterrohre ebensoweit fortschreitet, wie während einer halben Minute im Thermostaten. Da dasselbe bei jeder Probenahme sich wiederholt, so wird kein konstanter Fehler eingeführt. Bei 0·01-normaler oder noch verdünnterer Säure hat der Fehler übrigens wegen der langen Versuchszeit jede Bedeutung verloren.

3. Die Fehlerquellen.

Die ersten Versuche. Bei Beginn der Untersuchung ging ich davon aus, dass die Hauptursache zur starken Abnahme der Geschwindigkeitskoëffizienten bei grossen Verdünnungen die teilweise Neutralisation der Säure durch Alkali aus den Gefässwänden sei. Ich verwendete daher Kölbchen aus Jenaglas, fand aber noch grössere Abweichungen, als man früher beobachtet hatte, indem die Geschwindigkeit bei 0·001-normaler Säure 35% niedriger ausfiel, als es aus dem bei 0·01-normaler Säure gefundenen Werte berechnet wurde. Es leuchtete somit ein, dass mehrere Ursachen für die Neutralisation der Säure vorhanden sein mussten, und ich untersuchte daher nacheinander den Einfluss des Zuckers, des Wassers und der Gefässe.

Der Zucker. Der bei den ersten Versuchen verwendete Zucker war eine als sehr rein bezeichnete Handelsware, die aus losen, 3—4 mm grossen Kryställchen von schwach gelblicher Farbe bestand. Ich untersuchte zuerst, ob dieser Zucker durch einen Kalk- oder Kaligehalt die Inversionsgeschwindigkeit vermindern könnte. Um die Geschwindigkeit bei 0·001-normaler Säure um 35% herabzusetzen, bedarf es nur 0·01% Kalk in Zucker, sei es frei oder an eine schwache Säure gebunden. Eine in geeigneter Weise ausgeführte Aschenbestimmung ergab:

		mg Asche aus 10 g Zucker	%
I.	Handelsware, lose Kryställchen	6·6	0·066
II.	Saccharose von Kahlbaum	0·6	0·006
III.	Ungefärbter Hutzucker, Marke „Tanto“	0·2	0·002

Die Asche der Probe I war alkalisch und enthielt u. a. Kalk und Kali. Die Probe II bestand aus Saccharose von Kahlbaum. Die Asche löste sich nicht merklich in Salzsäure und bestand wesentlich aus Kieselsäure. Dieser Zucker ist somit als genügend aschenfrei zu bezeichnen. Auch von Feuchtigkeit war er fast ganz frei, indem er im Exsikkator nur 0·02% an Gewicht verlor. Seine wässerige Lösung zeigte die richtige Drehung. Da er sich ausserdem durch vollständige Farblosigkeit auszeichnete, so dürfte er zu Inversionsversuchen bestens empfohlen werden. Die dritte Probe zeigt, dass auch Handelszucker mit genügend geringem Aschengehalte bezogen werden kann. Die Probe bestand aus einem nicht gefärbten und daher schwach gelblichen Hutzucker, der in Apotheken Verwendung findet.

Die Resultate der Aschenanalyse wurden bestätigt durch einige Beobachtungen der elektrischen Leitfähigkeiten der reinen und der mit Zucker vermischten Säuren. Die Bestimmungen wurden nach Kohlrauschs Methode ausgeführt. Die Konzentration des Zuckers war stets 100 g im Liter. Eine Tabelle zeigt das Resultat; die Leitfähigkeiten sind in einem willkürlichen Masse angegeben.

Versuchstemperatur + 20°.

I. Handelsware. Lose Kryställchen.

Normalität der Säure	Leitvermögen		Verminderung
	Säure allein	Säure + Zucker	in %
0·1	324	272	16·0
0·01	34·2	28·2	17·5
0·001	3·75	2·44	34·8

II. Kahlbaums Saccharose.

Normalität der Säure	Säure allein	Säure + Zucker	Verminderung in %
0·1	265	221·9	16·3
0·01	28·1	23·77	15·4
0·005	14·00	11·86	15·3
0·001	2·703	2·301	14·9

Die prozentuale Verminderung ist bei Kahlbaums Saccharose bei allen Konzentrationen etwa konstant, wie zu erwarten, während beim unreinen Handelszucker und 0·001-norm. Säure die Verminderung mehr als doppelt so gross ist, was auf die Bildung eines schlechter leitenden Kalk- oder Kalisalzes zu schreiben ist.

Ich stellte nun einige Versuche mit der reinen Saccharose statt des Handelszuckers an, aber unter sonst gleichen Bedingungen. Einige Resultate werden angeführt; sie beziehen sich auf die Temperatur $+48.18^0$.

Normalität der Säure	$\varrho \cdot 10^6$
0·01	1757
0·001	155·1

Aus ϱ für 0·01-norm. Säure lässt sich ϱ für 0·001-norm. Säure zu $175\cdot7\cdot10^{-6}$ berechnen; die Verminderung beträgt somit 11·7% statt der früher beobachteten von 35%. Durch Verwendung reinen Zuckers ist somit zwar viel, aber nicht alles gewonnen.

Das Wasser. In dem destillierten Wasser konnte ausser den aus dem Gefässe gelösten Bestandteilen nur Ammon eine schädliche Wirkung ausüben. Mit Nesslers Reagens wurde konstatiert, dass das Wasser nicht mehr als $^1/_{240000}$-normal in Bezug auf Ammon war; hierdurch können aber nur 0·4% der 0·001-norm. Säure neutralisiert werden, weshalb diese Fehlerquelle belanglos ist.

Die Gefässe. Es blieb nun als Ursache zur Neutralisation der Säure das aus dem Glase gelöste Alkali zurück, dessen Einfluss in den beim Zucker angeführten Ziffern bemerkbar ist. Das zu den dort erwähnten Versuchen benutzte Wasser war einige Wochen in Glasgefässen aufbewahrt worden, und die Verminderung beträgt etwa 2%. Um den Fehler zu vermeiden, benutzte ich Wasser, das nie mit Glas in Berührung gekommen war. Ich sammelte daher das Wasser direkt aus dem zinnernen Kühlrohre des Destillationsapparates in eine innen mit reinstem Zinn[1]) überzogene Kupferflasche und verwendete es nur frisch. Seine Leitfähigkeit betrug etwa 3.10^{-10} Quecksilbereinheiten; ein Liter lieferte 0·0008 g festen Rückstand.

Des weiteren nahm ich die Inversion in Platingefässen vor und benutzte hierzu drei flaschenförmige Vorlagen zu Flusssäuredestillationsapparaten[2]). Es schien von einigem Interesse, einen Parallelversuch im Platingefässe und im Jenakölbchen anzustellen, um zu erfahren, ob der Fehler ganz in der Aufbewahrung des Wassers in Gefässen von gewöhnlichem Glase läge, oder ob auch vom Jenaglase während der Inversion irgend eine beträchtliche Menge gelöst würde. Zwei parallele

[1]) Etwa vorhandenes Blei wird schnell gelöst.

[2]) Die von Rayman und Šulc (diese Zeitschr. 21, 481 (1896) gemachte Beobachtung, dass eine rein wässrige Zuckerlösung beim Erhitzen in Platingefässen invertiert wird, berührt meine Arbeit nicht, weil die betreffende Erscheinung erst bei $+80^{\circ}$ eintritt.

Versuchsreihen mit 0·001-norm. Säure, wovon die eine im Jenakölbchen, die andere im Platingefässe ausgeführt wurde (letztere unten vollständig wiedergegeben), ergaben bei $+48 \cdot 18^0$:

	$\varrho \cdot 10^6$
Jenaer Glas	178·9
Platin	183·0

Die Verminderung beträgt $2 \cdot 2^0/_0$, ist somit nicht gross, aber doch deutlich.

Birotation. Die Inversionsgeschwindigkeit bei $+17^0$ (der Temperatur des Kühlwassers) beträgt nur $1 \cdot 4^0/_0$ von der Geschwindigkeit bei $+48^0$ (der Thermostatentemperatur), und somit erreicht die im Polarimeterrohre während einiger Minuten stattfindende Inversion keine nennenswerte Grösse, besonders bei den grösseren Verdünnungen der Säure. Um eine genaue Bestimmung der Drehung zu erhalten, machte ich daher in aller Ruhe eine grössere Anzahl Ablesungen, bemerkte aber dann, besonders bei 0·001-norm. Säure, dass der Winkel keineswegs konstant war, sondern eine stetige Verschiebung nach der Richtung fortgesetzter Inversion erlitt. Mit der Zeit wurde jedoch ein konstanter Wert erreicht. Ich fand bald, dass die Ursache der Erscheinung eine Birotation des gebildeten Invertzuckers war, und zwar so, dass der Invertzucker allmählich stärkere Linksdrehung annahm. Wie aus der untenstehenden Tabelle deutlich hervorgeht, blieb nämlich die Erscheinung sowohl in der ersten Probe, wo noch keine bemerkenswerte Menge Invertzucker entstanden war, wie auch in der vollständig invertierten Lösung aus. Tollens fand, dass gleich konzentrierte Lösungen von Dextrose und Lävulose ihre Drehungen änderten von bezw. 105^0 bis $52 \cdot 60^0$ und -104^0 bis $-92 \cdot 09^0$. Die Änderung bei der Dextrose ist somit bei weitem grösser als bei der Lävulose. Nimmt man an, dass im Rohrzucker die Dextrose (event. auch die Lävulose) in der gewöhnlichen, festen Modifikation sich vorfindet, so steht die gefundene Erscheinung, dass die Rechtsdrehung abnimmt, hiermit im Einklang.

Ich teile hier eine Beobachtungsreihe mit, die bei der Inversion mit 0·001-norm. Säure gemacht wurde. Es stehen in der ersten horizontalen Zeile die Zeiten, wo die Proben genommen wurden, und in der ersten vertikalen die Zeiten, wonach die Ablesungen vorgenommen wurden. In der vertikalen Reihe mit Rubrik ∞ steht eine Beobachtung bei einer vollständig invertierten Lösung. In der horizontalen Reihe mit Rubrik ∞ stehen die Endwerte. Bei diesen ist der Fortlauf der Inversion im Polarimeterrohre berücksichtigt worden; die diesbezügliche Korrektion betrug einige hundertstel Teilstriche. Die Winkel sind hier

wie in den folgenden Tabellen in Skalenteilen des Instrumentes angegeben worden, wovon ein jeder 12·98 Minuten entsprach. Ausserdem sind einige Beobachtungen, die nach mehr als 4 Stunden gemacht wurden, berücksichtigt worden. Die Zeilen Δ_{10-20} und $\Delta_{10-\infty}$ enthalten die Differenzen zwischen den Drehungen nach bezw. 10, 20 und ∞ Minuten.

	0′	2700′	5490′	8460′	11250′	∞′
10′	+ 61·41	+ 31·32	+ 12·20	— 0·5	— 6·93	— 17·65
20′	+ 61·42	+ 30·84	+ 11·16	— 1·61	— 8·17	— 17·71
30′	—	+ 30·72	+ 10·84	— 1·68	— 8·38	— 17·65
60′	—	+ 30·63	+ 10·70	— 1·95	— 8·70	— 17·68
120′	—	+ 30·51	+ 10·66	— 1·97	—	—
240′	—	+ 30·41	+ 10·59	—	— 8·75	—
∞′	—	+ 30·47	+ 10·60	— 1·97	— 8·75	—
Δ_{10-20}	—	0·48	1·04	1·11	1·24	—
$\Delta_{10-\infty}$	—	0·85	1·60	1·47	1·82	—

Zu dieser Tabelle will ich einige Bemerkungen hinzufügen. Die Birotation erwies sich in stärkeren Säurelösungen schwächer als in den verdünnteren, und in 0·1-norm. Säure war sie kaum mehr bemerkbar. Die Änderungen von 10 bis 20 Minuten waren bei verschiedenen Normalitäten der Säuren und gleicher Anfangsdrehung etwa folgende:

Normalität	0·001	0·002	0·005	0·01
Δ_{10-20}	1·11	0·91	0·56	0·29

Es stimmt dies mit den Angaben von Levy[1]) und Trey[2]), wonach der Rückgang der Birotation durch Säuren beschleunigt wird. Die Erscheinung lässt sich somit am besten bei 0·001-norm. Säure studieren, und dies noch deswegen, weil dabei die fortgesetzte Invertion im Polarimeterrohre die kleinste Bedeutung hat. Um bei den übrigen Konzentrationen der Säuren die Korrektion für die Birotation anzubringen, berechnete ich zuerst das Verhältnis $\Delta_{10-\infty} : \Delta_{10-20}$ aus obiger Tabelle; es ergab sich zu bezw.

1·77 1·54 1·32 1·47

Mittel: 1·52.

Die Übereinstimmung der einzelnen Werte ist nicht besonders gut, was auf unsichere Beobachtungszeiten zurückzuführen ist; sie dürfte aber hinreichend sein. Ich beobachtete bei den übrigen Säuren die Drehung nach 10′ und 20′ und zog vom letzteren Werte die halbe Differenz ab, indem ich den Korrektionsfaktor = 1·5 statt = 1·52 setzte.

---

[1]) Diese Zeitschr. 17, 301 (1895).

[2]) Diese Zeitschr. 18, 193 (1895).

Der Grund, dass diese Birotationserscheinung nicht früher beim Studium der Inversionsgeschwindigkeit beobachtet wurde, dürfte darin liegen, dass man sich im allgemeinen bemüht hat, die Ablesungen der Winkel möglichst schnell zu machen. Bei meiner Versuchsanordnung war aber eine solche Eilfertigkeit nicht notwendig. Die Bedeutung dieser Erscheinung ist, namentlich bei 0·001-norm. Säure, gross; die Nichtbeachtung derselben erniedrigt den Wert des Geschwindigkeitskoëffizienten und führt auch eine weniger gute Übereinstimmung der einzelnen Beobachtungen herbei. — Gubbe hat bei vollständig invertierten Lösungen ähnliches beobachtet[1]).

4. Die entscheidenden Versuche.

Nach allen Vorbereitungen können wir nun zu den schliesslichen Versuchen übergehen. Dieselben wurden mit gehöriger Beachtung der gemachten Erfahrungen über den Einfluss des Zuckers, des Wassers, der Gefässe und der Birotation angeordnet.

Somit wurde zu allen diesen Versuchen die Saccharose von Kahlbaum angewendet, deren Reinheit oben S. 495 nachgewiesen ist.

Das Wasser war frisch destilliert und in einer verzinnten Kupferflasche aufbewahrt worden. Bei der Bereitung der Lösungen ging ich von der Annahme aus, dass bei 0·1-norm. Salzsäure nur ein unmerklicher Bruchteil durch Alkali aus dem Glase neutralisiert werden konnte. Ich benutzte frisch bereitete, im Glasgefäss aufbewahrte $^1/_5$-norm. Salzsäure. Die Versuche mit 0·1-norm. Salzsäure konnten nach obiger Annahme in Kölbchen von Jenaglas vorgenommen und auch die dazu gehörige Zuckerlösung in Glasgefässen breitet werden. Bei den übrigen Versuchen wurden passende Mengen der $^1/_5$-norm. Säure und des Wassers nacheinander im Platingefäss abgewogen und dann der besonders abgewogene Zucker nebst geeignetem Antiseptikum hinzugethan. Es leuchtet ein, dass, wenn ein kleiner Bruchteil der $^1/_5$-norm. Säure durch das Glas neutralisiert worden ist, ein gleicher, aber kein grösserer Bruchteil der mehr verdünnten Säuren ebenfalls neutralisiert wird. Bei der Berechnung der Konzentrationen von Säure und Zucker benutzte ich eine Bestimmung des spez. Gewichts einer Lösung von 100 g Zucker auf ein Liter, woraus sich ergab, dass 100 g Zucker und 934·4 g Wasser eben ein Liter (bei $+ 25^{\circ}$) ausmachen. Die Wägungen sind überall auf den leeren Raum reduziert worden. Es war nicht gerade einfach

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2209 (1885).

die gewünschte Konzentration genau zu treffen, weil man beim Abwägen des Wassers keine Pipette benutzen durfte, sondern auf Manipulieren mit einer Platinschale angewiesen war. Mit Hilfe der Kohlrauschschen[1]) Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit wurde der Dissociationsgrad der betreffenden Säure und dann die Konzentration der Wasserstoffionen berechnet. Die einzelnen Rubriken der folgenden Tabellen werden wir nun erläutern.

α_0 ist die Drehung der ersten Probe, welche etwa 45′ nach dem Einsetzen der Flaschen genommen wurde. Bei 0·1-norm. Säure wurde, um diese Zeit vermindern zu können, Zuckerlösung und Säure getrennt vorgewärmt; da aber trotzdem nach den Erörterungen S. 494 etwa 20′ nach der Mischung bis zur ersten Probenahme gewartet werden musste, so ist bei dieser Konzentration der Säure α_0 klein. Alle in den Tabellen angeführten Winkel sind das Mittel aus zehn Ablesungen.

Unter *a*, *b*, *c*, *d* stehen die einzelnen Beobachtungen einer jeden Versuchsreihe.

t bezeichnet die Temperatur der im Polarimeterrohre abgekühlten Probe.

α_0' ist die Drehung nach vollendeter Inversion. Da die Saccharose von Kahlbaum rein war, so habe ich die ziemlich langwierige und wegen der Veränderlichkeit der Zuckerlösung immer schwierige direkte Bestimmung der Enddrehung vermieden und dieselbe mit Hilfe der genauen Untersuchungen von Gubbe[2]) berechnet. Was die Rechnung betrifft, sei auf meine ausführliche Mitteilung verwiesen; bei derselben ist der Einfluss der Konzentration, der Temperatur und der Säure auf die spezifische Drehung des Invertzuckers berücksichtigt worden. α_0' erhält einen etwas verschiedenen Wert, je nach der Temperatur des Kühlwassers (*t*), vgl. oben S. 493.

α_{10} und α_{20} bezeichnen die bezw. 10 und 20 Minuten nach der Probenahme beobachteten Drehungswinkel. α_∞ ist der mit Rücksicht auf die Birotation aus α_{10} und α_{20} berechnete schliessliche Drehungswinkel. Über die Berechnung ist oben bei Birotation gesprochen. Bei 0·1-norm. Säure kommt keine Birotation vor, und daher wird nur ein Drehungswinkel, α, beobachtet.

T bezeichnet die mittlere Temperatur im Thermostaten.

Die Zeiten, die seit der ersten Probenahme verflossen, sind in Minuten angegeben.

---

[1]) Wied. Ann. (N. F.) **26**, 196 (1885).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2207 (1885).

ϱ ist die Inversionsgeschwindigkeit bei der Temperatur T.

$\varrho + 48{\cdot}18^0$ giebt die mit Hilfe von Arrhenius' Formel (l. c. S. 227) berechnete Inversionsgeschwindigkeit bei $+48{\cdot}18^0$ an. Die Temperatur $+48{\cdot}18^0$ wurde gewählt, weil von den Versuchstemperaturen gleich viele über wie unter dieser Temperatur lagen. Nur bei zwei Versuchen mit 0·1-norm. Säure weicht die Versuchstemperatur T mit mehr als $0{\cdot}1^0$ von $+48{\cdot}18^0$ ab. Nach der Arrheniusschen Formel ändert sich bei dieser Temperatur der Koëffizient ϱ mit $1{\cdot}25\,\%$ für $0{\cdot}1^0$.

Die Versuche mit 0·1-norm. Säure waren die schwierigsten, weil hier die Versuchszeit ziemlich kurz ist. Da aber andererseits die Versuche mit 0·001-norm. Säure über 8 Tage ausgedehnt werden mussten, so konnte keine viel bessere Temperatur gewählt werden.

I.

Normalität der Säure = 0·1.
" " Wasserstoffionen = 0·0939.
Zucker auf 100 cm³ Lösung = 10·00 g.
Gefäss: Glas.

Erste Versuchsreihe.

$\alpha_0 = +24{\cdot}06$.

	a	b	c
t	$+13{\cdot}1\,^0$	$+13{\cdot}1\,^0$	$+13{\cdot}1\,^0$
α_0'	$-21{\cdot}32$	$-21{\cdot}32$	$-21{\cdot}32$
α	$+\ 9{\cdot}34$	$-\ 0{\cdot}69$	$-\ 7{\cdot}10$
T	$+48{\cdot}27^0$	$+48{\cdot}27^0$	$+48{\cdot}27^0$
Zeit	20′	40′	60′
$\varrho\,.\,10^5$	1960	1971	1934
$\varrho\,.\,10^5 + 48{\cdot}18^0$	1939	1949	1913

Mittel: $\varrho = 0{\cdot}01934$.

Zweite Versuchsreihe.

$\alpha_0 = +28{\cdot}18$.

	a	b	c	d
t	$+13{\cdot}2\,^0$	$+13{\cdot}2\,^0$	$+13{\cdot}1\,^0$	$+13{\cdot}2\,^0$
α_0'	$-21{\cdot}30$	$-21{\cdot}30$	$-21{\cdot}32$	$-21{\cdot}30$
α	$+\ 6{\cdot}42$	$-\ 2{\cdot}64$	$-\ 7{\cdot}01$	$-10{\cdot}42$
T	$+47{\cdot}94^0$	$+47{\cdot}94^0$	$+47{\cdot}94^0$	$+47{\cdot}94^0$
Zeit	30′	51′	66′	81′
$\varrho\,.\,10^5$	1931	1912	1896	1870
$\varrho\,.\,10^5 + 48{\cdot}18^0$	1990	1970	1954	1927

Mittel: $\varrho = 0{\cdot}01980$.

Dritte Versuchsreihe.

$\alpha_0 = + 8{\cdot}45.$

	a	b	c
t	+ 18·5°	+ 18·5°	+ 18·5°
α_0'	— 19·80	— 19·80	— 19·80
α	+ 1·37	— 3·22	— 7·17
T	+ 48·18°	+ 48·18°	+ 48·18°
Zeit	14·8′	27·8′	41·3′
$\varrho \cdot 10^5$	1949	1917	1949
$\varrho \cdot 10^5 + 48{\cdot}18°$	1949	1917	1949

Mittel: $\varrho = 0{\cdot}01938.$

Mittel der drei Versuchsreihen: $\varrho = 0{\cdot}01951$ bei $+ 48{\cdot}18°$.

II.

Normalität der Säure = 0·00995.
" " Wasserstoffionen = 0·00984.
Zucker auf 100 cm³ Lösung = 9·99 g.
Gefäss: Platin.

$\alpha_0 = + 53{\cdot}85.$

	a	b	c	d
t	+ 18·3°	+ 18·3°	+ 18·4°	+ 18·4°
α_0'	— 19·71	— 19·71	— 19·68	— 19·68
α_{10}	+ 25·87	+ 14·72	+ 8·07	+ 7·18
α_{20}	+ 25·81	+ 14·54	+ 7·77	+ 6·89
α_∞	+ 25·81	+ 14·47	+ 7·65	+ 6·77
T	+ 48·20°	+ 48·20°	+ 48·20°	+ 48·20°
Zeit	260′	417′	538′	558′
$\varrho \cdot 10^6$	1843	1836	1838	1831
$\varrho \cdot 10^6 + 48{\cdot}18°$	1839	1832	1834	1827

Mittel: $\varrho = 0{\cdot}001833$ bei $+ 48{\cdot}18°$.

III.

Normalität der Säure = 0·00704.
" " Wasserstoffionen = 0·00699.
Zucker auf 100 cm³ Lösung = 10·026 g.
Gefäss: Platin.

$\alpha_0 = + 51{\cdot}19.$

t	+ 18·3°	+ 18·3°	+ 18·3°	+ 18·5°
α_0'	— 19·78	— 19·78	— 19·78	— 19.72
α_{10}	+ 33·55	+ 29·28	+ 3·08	— 2·66
α_{20}	+ 33·40	+ 29·08	+ 2·93	— 2·83
α_∞	+ 33·35	+ 29·00	+ 2·87	— 2·90
T	+ 48·20°	+ 48·20°	+ 48·20°	+ 48·20°
Zeit	219′	285′	885′	1110′
$\varrho \cdot 10^6$	1322	1316	1291	1296
$\varrho \cdot 10^6 + 48{\cdot}18°$	1319	1313	1288	1293

Mittel: $\varrho = 0{\cdot}001303$ bei $+ 48{\cdot}18°$.

IV.

Normalität der Säure = 0·00500.
" " Wasserstoffionen = 0·00498.
Zucker auf 100 cm³ Lösung = 10·00 g.
Gefäss: Platin.

$\alpha_0 = +58{\cdot}38.$

	a	*b*	*c*	*d*
t	+ 18·3°	+ 18·3°	+ 18·5°	+ 18·3°
α_0'	− 19·72	− 19·72	− 19·66	− 19·72
α_{10}	+ 33·37	+ 9·76	+ 0·07	− 2·57
α_{20}	+ 33·24	+ 9·21	− 0·49	− 3·21
α_∞	+ 33·19	+ 8·95	− 0·77	− 3·53
T	+ 48·20°	+ 48·20°	+ 48·20°	+ 48·20°
Zeit	420′	1085′	1525′	1697′
$\varrho.10^7$	9271	9236	9302	9273
$\varrho.10^7$ + 48·18°	9248	9213	9279	9250

Mittel: $\varrho = 0{\cdot}0009248$ bei + 48·18°.

V.

Normalität der Säure = 0·002057.
" " Wasserstoffionen = 0·002057.
Zucker auf 100 cm³ Lösung = 9·972 g.
Gefäss: Platin.

$\alpha_0 = +60{\cdot}52.$

	a	*b*	*c*	*d*
t	+ 17·8°	+ 17·8°	+ 17·8°	+ 17·8°
α_0'	− 19·81	− 19·81	− 19·81	− 19·81
α_{10}	+ 7·0	+ 4·85	− 1·07	− 3·45
α_{20}	+ 6·11	+ 4·14	− 1·98	− 4·73
α_∞	+ 5·41[1]	+ 3·84	− 2·43	− 5·37
T	+ 48·19°	+ 48·19°	+ 48·18°	+ 48·18°
Zeit	3040′	3200′	4080′	4515′
$\varrho.10^7$	3811	3821	3752	3799
$\varrho.10^7$ + 48·18°	3806	3817	3752	3799

Mittel: $\varrho = 0{\cdot}0003793$ bei + 48·18°.

VI.

Normalität der Säure = 0·000989.
" " Wasserstoffionen = 0·000989.
Zucker auf 100 cm³ Lösung = 9·986 g.
Gefäss: Platin.

$\alpha_0 = +61{\cdot}41.$

	a	*b*	*c*	*d*
t	+ 18·1°	+ 18·1°	+ 18·2°	+ 18·3°
α_0'	− 19·75	− 19·75	− 19·72	− 19·69
α_{10}	+ 31·33	+ 11·77	− 0·6	− 7·90
α_{20}	+ 30·75	+ 10·75	− 1·83	− 9·06
α_∞	+ 30·46	+ 10·24	− 2·44	− 9·64
T	+ 48·09°	+ 48·13°	+ 48·15°	+ 48·16°
Zeit	2700′	5490′	8460′	11250′
$\varrho.10^7$	1779	1813	1828	1856
$\varrho.10^7$ + 48·18°	1799	1825	1835	1861

Mittel: $\varrho = 0{\cdot}0001830$ bei + 48·18°.

[1]) Nach 2h 30′ direkt beobachtet.

5. Die Resultate.

In der untenstehenden Tabelle habe ich die Konzentrationen der Säuren (n_S) und der Wasserstoffionen (n_H), die Inversionsgeschwindigkeiten ϱ und die Quotienten ϱ/n_H zusammengestellt.

n_S	n_H	ϱ	ϱ/n_H
0·1	0·0939	0·01951	0·2078
0·00995	0·00984	0·001833	0·1863
0·00704	0·00699	0·001303	0·1863
0·00500	0·00498	0·0009248	0·1857
0·002057	0·002057	0·0003793	0·1844
0·00089	0·00089	0·0001830	0·1851

Diese Ziffern sagen uns, dass ϱ/n_H von 0·1- bis 0·01-norm. Säure mit 10·3 % abnimmt; darnach bleibt das betreffende Verhältnis beinahe konstant. Man sollte erwarten, dass es von 0·01- bis 0·001-norm. Säure mit etwa 1 % sinken würde; in der That ist eine Abnahme von der richtigen Grössenordnung vorhanden, obwohl der letzte Wert des Quotienten ϱ/n_H ein wenig zu hoch ausgefallen ist, was unzweifelhaft auf einem kleinen Versuchsfehler beruht. Im ganzen hat aber die Theorie eine vollständige Bestätigung gefunden.

Der Grund, weshalb die Versuche nicht auf noch grössere Verdünnungen ausgedehnt wurden, lag darin, dass für solche noch grössere Garantien der Reinheit des Zuckers und des Wassers notwendig erschienen. Einige Versuche, die Trevor beiläufig ausführte[1]) und bei denen $^1/_{800}$- bis $^1/_{3200}$-norm. Salzsäure verwendet wurden, stimmen gut zu den meinigen:

n_S	$^1/_{800}$	$^1/_{1000}$	$^1/_{1600}$	$^1/_{3200}$
ϱ/n_S	17·95	17·84	17·95	17·81

ϱ/n_S ist innerhalb der Versuchsfehler konstant; das Mittel ist 17·89. Es kann somit als sicher festgestellt betrachtet werden, dass die Inversionsgeschwindigkeit bei grossen Verdünnungen, wo die „Neutralsalzwirkung" aufgehört hat, der Konzentration der Wasserstoffionen genau proportional ist, und die früher unter dieser Annahme gemachten Berechnungen können aufrecht gehalten werden.

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 330 (1892). Die citierten Versuche wurden bei 100° in Silberröhrchen ausgeführt. Die Versuchszeiten waren 15—51 Minuten. Jeder Versuch lieferte nur einen Wert des ϱ. Die Birotation wurde nicht beachtet. Bei der Berechnung wurden Briggsche Logarithmen verwendet.

Stockholm, März 1897.

Ueber den Einfluss des Wassers auf die Löslichkeit einiger Krystallwasser haltender Körper in Alkohol und Aether.

Von

Eyvind Bödtker.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie in Göttingen.)

Bei einer Untersuchung über Methyl- und Äthylalkohol als Lösungsmittel hat Lobry de Bruyn[1]) die Beobachtung gemacht, dass das Lösungsvermögen dieser Alkohole auf verschiedene Salze durch Wasserzugabe herabgesetzt wird. Genannter Forscher deutet darauf hin, dass es sich hier jedenfalls um einen Gleichgewichtszustand von einem einzigen Salze mit zwei Lösungsmitteln handle, so wie Roozeboom[2]) und andere Forscher umgekehrt das Gleichgewicht von zwei festen Körpern mit einem Lösungsmittel nachgewiesen haben.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Nernst habe ich nun unternommen, zunächst die Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Salze in Äthylalkohol bei und ohne Gegenwart von Wasser zu untersuchen.

Leider ist die Zahl solcher Salze, die sich einigermassen in absolutem Alkohol lösen, sehr beschränkt, und einige Salze, welche, wie Ferrisalze, durch Leichtlöslichkeit ausgezeichnet sind, reagieren leicht chemisch mit dem Alkohol. Von anderen alkohollöslichen Salzen, bei denen derartige Reaktionen wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu erwarten waren, schienen mir das Kupferchlorid und das Kobaltchlorür als Versuchsobjekte geeignet.

1. Versuche mit Kupferchlorid.

Zur Orientierung wurde zunächst sorgfältig gereinigtes, krystallisiertes, keine freie Salzsäure enthaltendes Kupferchlorid, ($CuCl_2 + 2H_2O$), im Überschuss (10 g) mit 20 ccm Alkohol von abnehmender Konzentration geschüttelt. 5 ccm jeder Lösung wurden abgedampft und das

---

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 782. [2]) Diese Zeitschr. 8, 504.

gelöste Salz nach dem Trocknen bei 110° als $CuCl_2$ gewogen. Bei dieser Temperatur verliert das Kupferchlorid vollständig sein Wasser, ohne Bildung basischer Salze.

Die Ergebnisse waren:

Volumprozent des Alkohols	Gelöstes $CuCl_2$ in 5 ccm
99·3	1·175 g
98·3	1·116
96·3	1·097
95·3	1·070
94·3	1·059

Wie aus obigen Zahlen ersichtlich, nimmt die Löslichkeit bei steigendem Wassergehalt ab. Offenbar war aber der Wasserzusatz zu gross, um die Verhältnisse deutlich zum Vorschein zu bringen. Um nun eine geringere Verdünnung des Alkohols zu bewerkstelligen, würde ein Zusatz von wasserfreiem Chlorid zweckmässig sein. Es wurde deshalb zuerst das wasserfreie Kupferchlorid auf sein Verhalten gegen absoluten Alkohol geprüft.

Das wasserfreie Salz löst sich leicht in absolutem Alkohol unter Wärmeentwicklung zu einer tiefbraunen Flüssigkeit. Wird mehr wie 1 Teil $CuCl_2$ auf 1·6 Teile Alkohol verwendet, so erstarrt das Ganze zu einer braunen Masse. Wird der Lösung ein Tropfen Wasser zugebracht, erfolgt momentane Ausscheidung von $(CuCl_2.2H_2O)$. Die konzentrierte alkoholische Lösung liefert beim Einengen im Vakuum blumenkohlartige Aggregate einer Alkoholverbindung des $CuCl_2$, welche nach dem Pressen zwischen Filtrierpapier als hübsche grüne Nädelchen erscheinen. Die Alkoholbestimmung wurde wegen der Zerfliesslichkeit und geringen Dampfspannung der Verbindung erschwert. Verschiedene Proben des einfach zwischen Filtrierpapier gepressten Salzes ergaben folgende Alkoholwerte:

Berechnet für $(CuCl_2.2C_2H_6O)$	Gefunden
40·67 %	38·2 %
	44·7
	37·4

Dass die Analysen des krystallalkoholhaltigen Salzes nicht besser stimmen, kommt hauptsächlich daher, dass beim Austreiben des Alkohols bei höherer Temperatur störende Reaktionen eintreten, infolge deren der Alkohol zum Teil als Aldehyd entweicht, der an seinem Geruch leicht erkannt wird. Die Verbindung muss demnach als $(CuCl_2.2C_2H_6O)$ angesehen werden und ist somit der von Étard[1]) isolierten Verbindung $(CuCl_2.2CH_4O)$ analog.

[1]) Compt. rend. **114**, 112.

Um zu sehen, ob zweistündiges Schütteln genüge, um eine gesättigte Lösung von $(CuCl_2 . 2 H_2O)$ in Alkohol herzustellen, wurden drei Portionen überschüssigen Salzes (10 g) mit je 20 ccm Alkohol bei derselben Temperatur und während verschiedener Zeitdauer geschüttelt. Es wurden gefunden in 5 ccm Lösung:

nach 3 Minuten	1·153 g $CuCl_2$
„ 2 Stunden	1·168 g „
„ 3 „	1·171 g „

Das Gleichgewicht ist also schon nach 3 Minuten beinahe erreicht.

Die nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse einer grösseren Versuchsreihe. Es wurden bei jedem Versuche je 10 g $(CuCl_2 . 2 H_2O)$ auf je 20 ccm Alkohol unter Zusatz steigender Mengen $CuCl_2$ 2 Stunden lang bei 11·5° geschüttelt. Die Bestimmungen des gelösten Salzes wurden in je 5 ccm Lösung ausgeführt. Um das Volumen der ganzen Lösung zu erhalten, wurden die herausgenommenen 5 ccm gewogen. C_c bezeichnet die Konzentration des $CuCl_2$, C_w die Konzentration des Wassers, und zwar bedeuten diese Zahlen, wie auch alle anderen, g in 5 ccm der Lösung. Die Konzentration des Wassers, C_w, berechnet sich aus dem Wassergehalt des Alkohols, aus dem in Lösung gegangenen Krystallwasser und aus dem an $(CuCl_2 . 2 H_2O)$ mechanisch haftenden Wasser. Da der Bodenkörper immer noch aus dem weit schwerer löslichen krystallwasserhaltigen Salze besteht, so ist das in Lösung gegangene wasserhaltige Salz gleich der überhaupt gelösten Salzmenge, vermindert um das wasserfrei hinzugegebene.

Versuch	Volumprozent des Alkohols	g zugesetztes $CuCl_2$	C_w	C_c	$C_c \sqrt{C_w}$	$C_c . C_w$	$C_c . C_w^2$
1	89·3	„	0·794	1·137	1·013	0·902	0·717
2	90·3	„	0·744	1·122	0·968	0·835	0·621
3	91·3	„	0·695	1·104	0·920	0·767	0·533
4	92·3	„	0·648	1·090	0·877	0·706	0·458
5	94·3	„	0·561	1·096	0·821	0·615	0·345
6	95·3	„	0·517	1·095	0·787	0·566	0·293
7	96·3	„	0·478	1·116	0·772	0·533	0·255
8	97·3	„	0·440	1·140	0·756	0·502	0·221
9	98·3	„	0·396	1·194	0·751	0·473	0·187
10	99·3	„	0·369	1·208	0·734	0·446	0·165
11	„	0·223	0·330	1·295	0·744	0·427	0·141
12	„	0·444	0·290	1·395	0·751	0·405	0·117
13	„	0·665	0·270	1·506	0·782	0·407	0·110
14	„	0·887	0·247	1·639	0·815	0·405	0·100
15	„	1·106	0·223	1·772	0·837	0·395	0·088
16	„	1·324	0·205	1·921	0·870	0·394	0·081
17	„	1·540	0·191	2·086	0·912	0·398	0·076
18	„	1·739	0·179	2·236	0·933	0·400	0·068
19	„	1·957	0·164	2·400	0·961	0·394	0·065

Bei weiterem Zusatz wasserfreien Salzes als bei Versuch 19 erstarrte das Ganze. Die Resultate sind recht überraschend. Nimmt man an, dass das krystallisierte Kupferchlorid, $(CuCl_2.2H_2O)$, in der alkoholischen Lösung in die Moleküle $CuCl_2$ und H_2O gespalten ist, so müsste, wenn man mit $[CuCl_2]$ die Konzentration der Moleküle $CuCl_2$ und mit $[H_2O]$ die Konzentration der Moleküle H_2O bezeichnet,

$$[CuCl_2].[H_2O]^2 = K,$$

oder

$$C_c.C_w^2 = K$$

sein. Wie aus der Tabelle zu sehen ist, ist dies nun keineswegs der Fall. Dagegen ist das einfache Produkt $C_c.C_w$ = Konstanz in den Fällen, wo die Lösung in Bezug auf Wasser sehr verdünnt ist (unter 6 Volumprozent Wasser). Diese Thatsache fände durch die Annahme ihre Erklärung, dass das Salz nach der Gleichung

$$CuCl_2.2H_2O = CuCl_2.H_2O + H_2O$$

zerfiele und das Wasser in diesen verdünnten Lösungen wesentlich als einfaches Molekül vorhanden ist. Für Lösungen, welche in Bezug auf Wasser konzentrierter sind, könnte man eine fortschreitende Vereinigung des Wassers zu Molekülen $(H_2O)_2$ annehmen, wodurch die augenfällige Konstanz des Produktes $C_c.\sqrt{C_w}$ bei höheren Wasserkonzentrationen ihre Erklärung fände.

Ferner zeigen die Versuche 4, 5 und 6, dass man hier an ein Minimum der Löslichkeit gelangt ist. Wenn die Konzentration des Alkohols auf 91·3 Volumprozent gesunken ist, nimmt die Löslichkeit des Salzes wieder zu. Diese Erscheinung ist wohl auf die Änderung des Mediums zurückzuführen. Bei einem Alkohol von 82—83 Volumprozent würde die Löslichkeit wahrscheinlich der Löslichkeit bei dem Alkohol von 99·3 Volumprozent gleichkommen.

2. Versuche mit Kobaltchlorür.

Das Kobaltchlorür verhält sich dem Kupferchlorid vollkommen entsprechend. Sowohl das krystallwasserhaltige $(CoCl_2.6H_2O)$, als auch das wasserfreie Salz $CoCl_2$ lösen sich leicht in absolutem Alkohol. Aus seiner Lösung in absolutem Alkohol krystallisiert $CoCl_2.6H_2O$ beim Einengen im Vakuum ungeändert aus. $CoCl_2$ löst sich in Alkohol unter erheblicher Wärmeentwickelung. Die tiefblaue Lösung, eingeengt im Vakuum zu einem schwerfliessenden Syrup, konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Ein Tropfen Wasser bewirkt sofortige Ausscheidung von $CoCl_2.6H_2O$. 100 Teile absoluten Alkohols lösen bei Zimmertemperatur 56·20 Teile $CoCl_2$.

Die nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse einiger Versuche, bei welchen dieselbe Versuchsanordnung wie bei dem Kupferchlorid befolgt wurde.

Da $CoCl_2.6H_2O$ erst sein Wasser vollständig oberhalb 140° verliert, wurde nach Abdunsten des Alkohols das zurückbleibende Salz bei 150—160° getrocknet und alsdann als $CoCl_2$ gewogen. Eine Bildung basischer Salze konnte erst bei etwa 175° nachgewiesen werden.

Die Zahlen der Tabelle beziehen sich auf 5 ccm Lösung. C_c ist die Konzentration des $CoCl_2$, C_w diejenige des Wassers. Die Temperatur wurde konstant auf 11·5° gehalten.

Versuch	Volumprozent des Alkohols	g zugesetztes $CuCl_2$	C_w	C_c	$C_c\sqrt{C_w}$	$C_c.C_w$	$C_c.C_w^6$
1	91·3	„	1·325	1·168	1·344	1·546	6·321
2	98·3	„	1·134	1·214	1·293	1·377	2·582
3	98·3	„	1·068	1·181	1·221	1·261	1·753
4	99·3	„	1·045	1·199	1·227	1·253	1·562
5	„	0·194	0·899	1·204	1·142	1·082	0·636
6	„	0·400	0·829	1·325	1·207	1·098	0·430
7	„	0·612	0·764	1·459	1·275	1·095	0·290
8	„	0·813	0·688	1·568	1·300	1·079	0·166
9	„	1·022	0·634	1·713	1·364	1·085	0·111
10	„	1·240	0·553	1·831	1·362	1.012	0·052
11	„	(1·446	0·483	1·943	1·350	0·939	0·025)
12	„	1·650	0·500	2·186	1·546	1·093	0·034

Bei weiterem Zusatz wasserfreien Salzes als bei Versuch 12 erstarrte das Ganze. Versuch 11 zeigt derartige Unregelmässigkeiten, dass sich hier jedenfalls Versuchsfehler eingestellt haben. Die Ergebnisse sind sonst fast genau dieselben wie bei dem Kupferchlorid. Das einfache Produkt ist auch hier konstant für die Fälle, in welchen die Lösung in Bezug auf Wasser verdünnter ist, während für die in Bezug auf Wasser konzentrierteren Lösungen der Ausdruck

$$C_c.\sqrt{C_w}$$

eine bessere Konstanz zeigt. Diese Thatsachen könnten so gedeutet werden, dass das Salz $CoCl_2.6H_2O$ in alkoholischer Lösung zunächst nach der Gleichung

$$(CoCl_2.6H_2O) \rightleftarrows (CoCl_2.5H_2O) + H_2O$$

zerfällt und dass das Wasser in den verdünnten Lösungen wesentlich Moleküle H_2O, in den konzentrierteren $(H_2O)_2$ bildet.

3. Versuche mit anderen Salzen.

Von anderen Salzen, die sich durch Leichtlöslichkeit in Alkohol auszeichnen, lag das Chlorcalcium vor. Ich habe auch mit diesem Salze

unter Beibehaltung der früheren Versuchsanordnung eine Reihe Versuche ausgeführt. Leider erwies sich das Salz als nicht geeignet, weil bei grosser Konzentration die Lösung trübe bleibt, wodurch eine genaue Bestimmung nicht gut möglich ist, um so mehr, als sich die Lösungen schwer filtrieren lassen. Nichtsdestoweniger dürfen die nachstehenden Zahlen als ein charakteristisches Beispiel für die Herabsetzung der Löslichkeit durch Wasser dienen.

Bei den Versuchen 1 bis einschliesslich 3 wurden je 15 g krystallisiertes Chlorcalcium, ($CaCl_2 . 6\,H_2O$), mit je 20 ccm Alkohol steigender Konzentration geschüttelt. Bei den Versuchen 4 bis einschliesslich 8 wurde wasserfreies Salz in steigender Menge, von 1 g beim Versuche 4 bis 5 g beim Versuche 8, zugefügt.

Versuch	Volumprozent des Alkohols	$CaCl_2$ in 5 ccm Lösung
1.	92·3	1·430 g
2.	97·3	1·409
3.	99·3	1·429
4.	"	1·529
5.	"	1·561
6.	"	1·590
7.	"	1·641
8.	"	1·709

Wie die Theorie vorhersehen lässt, nimmt also die Löslichkeit des krystallwasserhaltigen Chlorcalciums mit der Konzentration des Alkohols zu. Die Versuche wurden jedoch wegen der oben angedeuteten experimentellen Schwierigkeiten nicht weiter fortgesetzt.

Natriumthiosulfat. Sowohl das wasserhaltige, wie das wasserfreie Salz ist in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich. 100 Teile Alkohol lösen bei Zimmertemperatur nur 2·5 mg $Na_2S_2O_3$ und 3·4 mg ($Na_2S_2O_3 . 5\,H_2O$). Wegen dieser allzugrossen Schwerlöslichkeit des Salzes wurden weitere Versuche nicht angestellt. Aus einer wässerigen Lösung des Salzes fällt überschüssiger Alkohol eine sehr konzentrierte Lösung von Thiosulfat. Die Versuche von Bruner[1]) und Parmentier über die Löslichkeit des Salzes beziehen sich auf wässerigen Alkohol.

Natriumacetat. 100 Teile absoluten Alkohols lösen bei Zimmertemperatur scheinbar 7·49 Teile ($NaC_2H_3O_2 . 3\,H_2O$) und 1·81 Teile wasserfreien Salzes. Absoluter Alkohol entzieht aber beim Schütteln mit wenig überschüssigem ($NaC_2H_3O_2 . 3\,H_2O$) diesem Salze sein Krystallwasser. So enthielt das Salz nach dem Schütteln mit absolutem Alkohol statt 42·86 °/₀ nur 3·85 °/₀ Wasser. Die Lösungsverhältnisse

[1]) Compt. rend. **112**, 59 und **122**, 135.

dieses Salzes sind also nur scheinbar umgekehrt wie bei den drei untersuchten Chloriden. Der Grund für diese Erscheinung ist eben der, dass der Alkohol dem Salze sein Krystallwasser entzieht und dadurch stark verdünnt wird. Das Salz ist somit für derartige Versuche nicht geeignet.

Nickelchlorür. 100 Teile absoluten Alkohols lösen bei Zimmertemperatur 53·71 Teile $(NiCl_2.6H_2O)$ und 10·05 Teile $NiCl_2$. Weitere Versuche wurden wegen der allzugrossen Löslichkeit des wasserhaltigen Salzes nicht ausgeführt.

4. Versuche mit Äther als Lösungsmittel.

Von in Äther löslichen Salzen sind nicht viele bekannt. Das Eisenchlorid dürfte vielleicht das einzige sein, und da dieses Salz auch mit Äther chemisch reagieren kann, mussten andere Salze gesucht werden. Leider konnte aber kein einziges gefunden werden, welches sich so erheblich in absolutem Äther löst, dass dadurch dem vorliegenden Zwecke gedient wurde. Am meisten löslich von den untersuchten Salzen war das Kupferchlorid und das Kobaltchlorür. 100 Teile absoluten Äthers lösen:

$CuCl_2$	0·043 g
$(CuCl_2.2H_2O)$	0·061
$CoCl_2$	0·021
$(CoCl_2.6H_2O)$	0·291

Oxalsäure. Von wasserhaltiger Oxalsäure, $(C_2H_2O_4.2H_2O)$, lösen sich nach den Angaben etwa 1·2 % in Äther. Wenn sich nun die wasserfreie Säure leichter löste, so würde anscheinend ein für das Gleichgewichtsstudium sehr geeignetes Objekt gefunden sein. In der That ergab ein diesbezüglicher Versuch, dass 100 Teile absoluten Äthers 1·47 Teile $(C_2H_2O_4.2H_2O)$ und 23·59 Teile $C_2H_2O_4$ lösen. Wurde der Lösung der wasserfreien Säure ein Tropfen Wasser zugefügt, erfolgte eine momentane Krystallausscheidung. Wurde derselben Lösung etwas mit Wasser gesättigter Äther zugesetzt, so erfolgte die Krystallausscheidung nach wenigen Minuten.

Die nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse einiger Löslichkeitsversuche, die unter Beibehaltung der früheren Versuchsanordnung ausgeführt wurden. Bei den Versuchen 1 und 2 wurde wasserhaltiger Äther angewandt. Durch tropfenweisen Zusatz von Wasser aus einer Bürette zu einem bekannten Volum absoluten Äthers wurden die Löslichkeitsverhältnisse so gefunden, dass 100 Teile Äther 1·33 Teile Wasser

lösen. Dieser Wert stimmt mit demjenigen von Walker[1]), der das gelöste Wasser durch Schütteln mit wasserfreiem Kupfersulfat bestimmte und so die Löslichkeit zu 1·3 % fand. Die Angabe von Napier[2]), der die Löslichkeit des Wassers in Äther gleich 2 % fand, bezieht sich jedenfalls auf nicht ganz alkoholfreien Äther.

Beim Versuche 1 wurde nun ein mit Wasser gesättigter Äther, beim Versuche 2 ein 0·694 % Wasser enthaltender Äther angewandt. Bei sämtlichen Versuchen wurden 1 g ($C_2H_2O_4.2H_2O$) und 20 ccm Äther angewandt. Die gelöste Oxalsäure wurde acidimetrisch bestimmt. Die Temperatur wurde auf 2·5° konstant gehalten. C_0 bezeichnet die Konzentration der Oxalsäure, wie immer in g, C_w wiederum die Konzentration des Wassers. Sämtliche Zahlen der Tabelle beziehen sich auf 5 ccm Lösung.

Versuch	Zugesetzte wasserfreie Oxalsäure	C_0	C_w
1	„	0·0371	0·0625
2	„	0·0360	0·0394
3	„	0·0522	0·0209
4	0·1220	0·1694	0·0190
5	0·2411	0·3016	0·0242
6	0·3571	0·4269	0·0279
7	0·4708	0·5498	0·0316
8	0·5814	0·6658	0·0338
9	0·6893	0·7842	0·0380
10	0·7955	0·8816	0·0371
11	0·9091	0·8909	0·0408
12	1·0228	0·8909	0·0408
13	1·1364	0·8909	0·0408

Die Resultate sind sehr merkwürdig. Zunächst bestehen hier die Beziehungen: $C_0 . C_w^2 = K$, oder $C_0 . C_w = K$, oder endlich $C_0 . \sqrt{C_w} = K$ alle nicht. Durch die Untersuchungen von Nernst[3]) ist indessen die Zahl der Doppelmoleküle des Wassers in ätherischer Lösung bei beliebiger Konzentration bekannt. Durch Anbringung dieser Korrektion an C_w gestalten sich die Verhältnisse doch keineswegs besser. Die Korrektion muss jedenfalls, um die Erscheinungen mit den Gleichgewichtsgesetzen in Einklang zu bringen, an C_0 angebracht werden. Zwar enthält eine verdünnte Lösung von Oxalsäure in Äther nach den Berechnungen von Nernst[4]) alle Säure als einfache Moleküle. Es handelt sich aber hier um die bis etwa zwanzigmal konzentriertere Lösung. Dass

[1]) Diese Zeitschr. 5, 193. [2]) Bull. Société chim. 29, 122.
[3]) Diese Zeitschr. 8, 136; vergl. auch Linebarger, ebenda 13, 500.
[4]) Diese Zeitschr. 8, 114.

die Oxalsäure unter diesen Umständen komplexe Moleküle in Äther bildet, dürfte als sehr wahrscheinlich angesehen werden. Ganz aufgeklärt durch eine derartige Existenz von Doppelmolekülen der Oxalsäure würden die Erscheinungen doch kaum werden. Die Tabelle zeigt, dass die Verhältnisse jedenfalls noch verwickelterer Natur sind.

So nimmt die Löslichkeit der $C_2H_2O_4.2H_2O$ bei Zusatz steigender Mengen wasserfreier Säure immer zu. Es liesse sich das so deuten, dass aus einem Molekül der Säure $C_2H_2O_4.2H_2O$ und einem Molekül der Säure $C_2H_2O_2$ zwei Moleküle $C_2H_2O_4.H_2O$ gebildet werden. Auf die Existenz einer derartigen Säure deutet eine Angabe hin[1].

Bei den drei letzten Versuchen ist das Gleichgewicht vollständig, es finden sich hier sowohl wasserhaltige, als wasserfreie Säure als Bodenkörper (3 Körper, 4 Phasen).

Eine teilweise Erklärung obiger Verhältnisse liefert die Thatsache, dass das Lösungsvermögen des Äthers gegenüber Wasser durch Oxalsäure ($C_2H_2O_4.2H_2O$) gesteigert wird. Es wurden mit Wasser gesättigter Äther und mit Wasser gesättigte Oxalsäurelösungen in Äther mit gewogenen Mengen wasserfreien Kupfersulfats geschüttelt, der Äther abdekantiert, mit absolutem Äther gewaschen, um die Oxalsäure zu entfernen, und alsdann der Äther durch einen Strom trockner Luft bei einer bis zu 45° steigenden Temperatur weggetrieben. Es wurde gefunden:

1·46% H_2O in absolutem Äther gelöst,
2·14 „ in mit $C_2H_2O_4.2H_2O$ gesättigtem Äther,
1·50 „ in halb so viel $C_2H_2O_4.2H_2O$ enthaltendem Äther.

Die Zahlen könnten etwas zu hoch sein, weil nach zweistündigem Durchleiten von Luft noch nicht der Äther vollständig verjagt sein könnte. Ob nun andererseits das Kupfersulfat alles Wasser aufgenommen hatte, ist auch nicht sicher. Es kommen aber hier nur die mehr qualitativen Verhältnisse in Betracht. Eine Bildung freier Schwefelsäure durch die Einwirkung der Oxalsäure auf das Kupfersulfat konnte nicht nachgewiesen werden; jedenfalls war die vorhandene Oxalsäuremenge zu gering.

Diese leichtere Löslichkeit des Wassers in Oxalsäure enthaltendem Äther beweist aber die Existenzfähigkeit von Verbindungen Oxalsäure + Wasser in ätherischer Lösung. —

Leider bin ich durch meine Abreise von Göttingen verhindert, diese Untersuchungen zu einem gewissen Abschluss zu bringen, und werde

[1]) Mohrs Titriermethoden, 7. Aufl., S. 105.

auch in der nächsten Zeit hierzu nicht in der Lage sein; immerhin können die bisherigen teilweise ja sehr unerwarteten Ergebnisse als Vorarbeit einer weiteren Durchforschung dieses Gebietes dienen und schienen daher einer Mitteilung wert.

Für die Anregung zu dieser Arbeit spreche ich Herrn Prof. Dr. Nernst, sowie für die Unterstützung bei der Ausführung Herrn Prof. Dr. F. W. Küster an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Göttingen, März 1897.

Gleichgewichte bei Systemen von drei Komponenten, wobei zwei flüssige Phasen auftreten können. II.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 21 Figuren im Text.)

A. Einige Bemerkungen über durch einen Punkt gehende Doppelberührungsebene.

Wie in meiner vorigen Abhandlung angegeben, liegt in einer durch P gehenden Doppelberührungsebene ein Dreieck, dessen Eckpunkte durch P und die beiden konjugierten Berührungspunkte angegeben werden.

In Fig. 1 ist die Projektion dieses Dreiecks gezeichnet, worin wie früher A die Projektion des Punktes P und L und M die Projektionen der beiden konjugierten Punkte angeben.

Die Doppelberührungsebene und das darin enthaltene Dreieck sind, wie früher angegeben, von hoher Bedeutung, da jede dieser durch P angebrachten Ebenen einem Gleichgewicht entspricht zwischen zwei flüssigen und einer festen Phase, deren Zusammensetzung durch die Eckpunkte des Dreiecks angegeben werden.

Im folgenden werde ich die Doppelberührungsebenen und damit also das Auftreten der Gleichgewichte zwischen zwei flüssigen und einer festen Phase einer näheren Betrachtung unterwerfen.

Fig. 1.

In Figur 1 ist ausserhalb ALM auch noch die Projektion AL_1M_1 eines zweiten, in einer durch P gehenden Doppelberührungsebene liegenden Dreiecks gezeichnet.

Diese beiden Dreiecke müssen jedoch ganz ausserhalb einander liegen und können einander nie, wie es in der Figur 1 der Fall ist, teilweise decken.

Dies folgt aus einer einfachen Betrachtung. Man ziehe nämlich in dem gemeinschaftlichen Teile der beiden Dreiecke die Gerade Aab; nennen wir jetzt die Punkte, deren Projektionen L M L_1 M_1 a und b sind, L' M' L_1' M_1' a' und b', so liegt die Linie Pa' im Dreieck $PL'M'$ und Pb' in $PL_1'M_1'$. Da wir früher angenommen haben, dass jede Doppelberührungsebene unterhalb der Potentialfläche liegt, werden die Punkte L_1' und M_1', und also auch der zwischen diesen beiden gelegene Punkt b', oberhalb der Berührungsebene $PL'M'$ liegen; die Gerade Pb' liegt also oberhalb der Geraden Pa'.

Da die Punkte L' und M' jedoch auch oberhalb der Berührungsebene $PL_1'M_1'$ liegen, folgt aus demselben Grunde, dass die Linie Pa' oberhalb Pb' liegt. Da jedoch die Gerade Pa' nicht gleichzeitig oberhalb und unterhalb Pb' liegen kann, können wir schliessen, dass die Projektionen der beiden Dreiecke nicht teilweise aufeinander fallen können, sondern ganz ausserhalb einander liegen müssen.

Bedenkt man, dass das Verhältnis der Komponenten B und C in den Lösungen L L_1 M u. s. w. durch $\frac{Bl}{lC}$, $\frac{Bl_1}{l_1C}$, $\frac{Bm}{mC}$ u. s. w. angegeben wird, so sieht man leicht, dass das Verhältnis der Komponenten B und C der Lösung L_1 zwischen dem der Lösungen L und M gelegen ist, so dass man sagen kann:

Wenn der feste Komponent A mit verschiedenen Systemen zweier Lösungen, z. B. mit L und M, mit L_1 und M_1 u. s. w., im Gleichgewicht sein kann, so kann nie das Verhältnis der Komponenten B und C in einer Lösung des einen Systems gelegen sein zwischen den Verhältnissen der beiden Lösungen eines andern Systems.

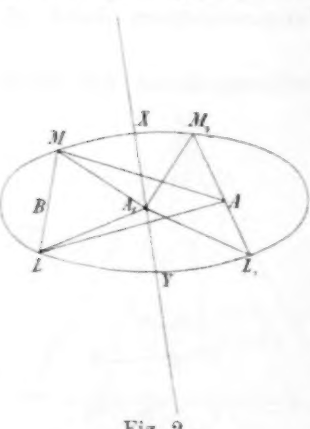


Fig. 2.

Die Linien, welche zwei konjugierte Punkte vereinigen, also in Fig. 1 LM und L_1M_1, sind die „Tielines".

Es ist leicht einzusehen, dass man durch einen Punkt zwischen den beiden konjugierten Punkten einer Tieline nie eine Doppelberührungsebene legen kann, ausserhalb derjenigen, welche zu der Tieline gehört. Sei in Fig. 2 LMM_1L_1 die Binodalkurve und LM und L_1M_1 zwei Tielines, so wird eine die Tieline $L'M'$ enthaltende Doppelberührungsebene oberhalb aller andern Tielines liegen, also auch oberhalb eines Punktes P zwischen den beiden konjugierten Punkten, so

dass man nie etwas erhalten kann, wie in Figur 2 angegeben, worin ALM eine Doppelberührungsebene durch einen Punkt P (dessen Projektion A ist) der Tieline $L_1'M_1'$ an der Fläche gelegt.

Denken wir uns jetzt in Fig. 2 zwei Doppelberührungsebenen angebracht, welche die Potentialfläche in Punkten berühren, deren Projektionen LM und L_1M_1 sind. Ich werde jetzt zeigen, dass die Projektion XY der Schnittlinie dieser Ebenen die Binodalkurve in zwei Punkten nämlich X zwischen M und M_1 und Y zwischen L und L_1 schneiden muss.

Die durch $L'M'$ gelegte Doppelberührungsebene kann, wie oben gezeigt, die Linie $L_1'M_1'$ nicht schneiden. Hieraus folgt, dass XY die Tieline L_1M_1 nicht schneiden kann, denn wäre dieses der Fall und z. B. A der Schnittpunkt von XY mit M_1L_1, so könnte der Punkt P (dessen Projektion A ist) nicht auf der Tieline L'_1M_1' liegen, so dass die durch $L_1'M_1'$ gelegte Doppelberührungsebene eine vertikale Lage haben müsste, welchen Fall wir ausschliessen können.

Durch eine ähnliche Betrachtung kann man zeigen, dass die Linie XY die Tieline ML auch nicht in einem Punkte zwischen L und M schneiden kann. Man kann sich jetzt noch zwei Fälle denken: entweder LM und L_1M_1 liegen an derselben Seite oder an entgegengesetzten Seiten der Linie XY.

Der erste Fall ist jedoch unmöglich; man kann nämlich immer auf den Tielines LM und L_1M_1 zwei Punkte B und A so wählen, dass die Linie AB die Gerade XY in einem Punkte, z. B. R, schneidet. Die beiden Dreiecke RLM und RL_1M_1 würden dann zum Teile aufeinander liegen, was jedoch unmöglich ist.

Es bleibt also nur der zweite Fall übrig, und die Schnittlinie XY hat also eine Lage, wie in Fig. 2 angegeben ist.

Auch folgt hieraus noch leicht, dass die beiden Tielines LM und L_1M_1 einander nicht (nämlich zwischen den beiden konjugierten Punkten) schneiden können.

Im folgenden werden wir annehmen, dass die Gestalt der Binodalkurve eine solche ist, dass jede Gerade sie nur in zwei Punkten schneiden kann.

Hieraus folgt, dass, wenn man aus A eine Tangente an die Binodalkurve ziehen kann, diese nur eine Berührung erster Ordnung (zwei zusammenfallende Punkte) zeigen kann, und dass sie also die Binodalkurve nicht mehr schneiden kann, so dass die Kurve ganz an der einen Seite der Tangente liegt.

Man kann nun die folgenden Fälle unterscheiden:

1. Es ist keine Tangente möglich, nämlich wenn die Binodalkurve sich bis zu den Grenzlinien AB und AC ausbreitet.

2. Es ist eine Tangente möglich, wenn die Binodalkurve nur an einer Seite geschlossen ist.

3. Zwei Tangenten, wenn die Kurve ganz geschlossen ist und nur aus einem zusammenhängenden Zweig besteht.

4. Mehrere Tangenten, wenn die Kurve aus zwei oder mehr ganz voneinander getrennten Zweigen besteht.

Nehmen wir den dritten Fall; die beiden Berührungspunkte E und F (Fig. 3) verteilen dann die Binodalkurven in zwei Teile; den näheren Zweig in der Figur durch I, den entfernteren durch II angegeben.

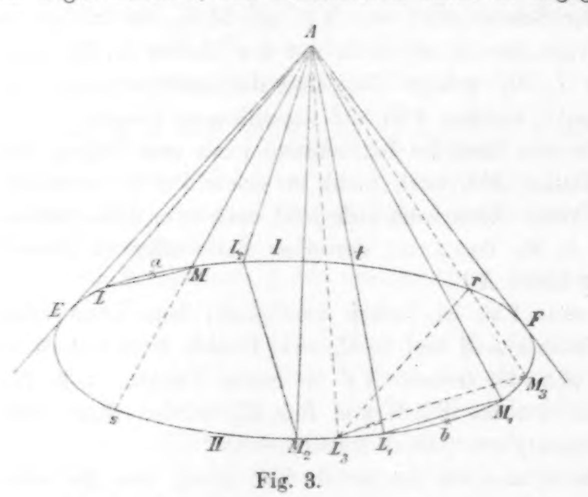


Fig. 3.

Wenn wir die drei Dreiecke der Fig. 3 miteinander vergleichen, so sieht man, dass die Eckpunkte L und M des Dreiecks ALM auf Zweig I der Binodalkurve liegen; die Eckpunkte L_1 und M_1 des Dreiecks AL_1M_1 auf Zweig II; von den beiden Eckpunkten L_2 und M_2 des Dreiecks AL_2M_2 der eine auf Zweig I, der andere auf Zweig II.

Wir können die Dreiecke auf folgende Weise einteilen:

1. Dreiecke erster Art: solche wie ALM, wenn die zwei Eckpunkte auf Zweig I der Binodalkurve liegen.

2. Dreiecke zweiter Art: solche wie AL_2M_2, wenn der eine Eckpunkt auf Zweig I, der andere auf Zweig II der Kurve liegt.

3. Dreiecke dritter Art: solche wie AL_1M_1, wenn die zwei Eckpunkte auf Zweig II der Kurve liegen.

Im folgenden werden wir Doppelberührungsebenen, worin ein Dreieck erster, resp. zweiter oder dritter Art liegt, auch erster, resp. zweiter oder dritter Art nennen.

Eine Doppelberührungsebene erster und dritter Art unterscheidet sich auch noch von derjenigen zweiter Art dadurch, dass die ersten immer zwischen den Linien, welche den Punkt A mit den beiden konjugierten Punkten vereinigen, einen Faltenpunkt haben. Es ist nämlich leicht einzusehen, dass zwischen den Punkten L und M ein Faltenpunkt a (Fig. 3) liegen muss; ebenso liegt innerhalb des Winkels A des Dreiecks AL_1M_1 ein Faltenpunkt b.

Dass dieses für Doppelberührungsebenen zweiter Art nicht immer der Fall ist, sieht man aus Fig. 3. Dass es jedoch der Fall sein kann, ist sehr leicht ohne weiteres einzusehen.

Auch sieht man leicht, dass ein selber Faltenpunkt nur innerhalb des Winkels A eines einzigen Dreiecks liegen kann; so kann in Fig. 3 der Faltenpunkt b nicht gleichzeitig innerhalb des Winkels A des Dreiecks AL_1M_1 und AL_3M_3 oder AL_3r gelegen sein, da die Dreiecke einander dann decken würden, was wir oben für unmöglich erkannten.

Wenn wir auf der Binodalkurve nur zwei Faltenpunkte annehmen, so kann es auch im ganzen nur zwei Dreiecke geben, welche innerhalb ihres Winkels A einen Faltenpunkt haben können. Da dieses jedoch für Doppelberührungsebenen erster und dritter Art der Fall ist, so kann es im ganzen auch nur zwei Doppelberührungsebenen dieser Art geben.

Was ferner die Lage der Doppelberührungsebenen anbetrifft, so erfolgt sehr einfach, dass diejenigen zweiter Art immer zwischen den beiden erster und dritter Art (wenn diese anwesend sind) liegen müssen. Denken wir uns nämlich in Fig. 3 die beiden Doppelberührungsebenen ALM und AL_1M_1 erster, resp. dritter Art gelegt. Die beiden Faltenpunkte a und b teilen die Binodalkurve in zwei Teile aMM_1b und aLL_1b; von zwei konjugierten Punkten liegt immer der eine auf dem einen, der andere auf dem andern Teil der Binodalkurve, so dass, wenn von einer neuen Doppelberührungsebene AL_2M_2 der Punkt L_2 auf dem Teil aMM_1b liegt, der andere M_2 auf dem Teil aLL_1b liegen muss. Da wir jedoch noch die Bedingung haben, dass das neu entstandene Dreieck nicht teilweise auf eines der beiden andern Dreiecke fallen darf, so muss der eine der konjugierten Punkte auf dem Teil Mt, der andere auf dem Teil L_1s liegen; das neue Dreieck liegt also zwischen den beiden ersten.

Es folgt also, dass, wenn man durch einen Punkt mehrere Doppel-

berührungsebenen an der Potentialfläche legen kann, von denselben nur höchstens zwei der ersten, resp. dritten Art sein können, und dass die anderen alle zweiter Art und zwischen den beiden ersten gelegen sind.

Es kann jedoch auch vorkommen, dass im ganzen nur zwei Doppelberührungsebenen auftreten können; es wird dieses der Fall sein, wenn der Punkt A innerhalb der Binodalkurve liegt. Nimmt man nämlich auf der Linie XY der Fig. 2 einen Punkt A_1, so kann man die beiden Doppelberührungsebenen A_1LM und $A_1L_1M_1$ anbringen, und man sieht leicht, dass es nicht möglich ist, neue Doppelberührungsebenen durch A_1 zu legen, ohne dass ihre Dreiecke eines der beiden ersten decken.

Wenn man eine durch P gehende Berührungsebene über die Potentialfläche rollen lässt, erhält man abwechselnd Kegel (erster oder dritter Art) und Doppelberührungsebenen. Während die Berührungsebene einen Kegel beschreibt, beschreibt der Berührungspunkt eine Kurve auf der Potentialfläche. Wenn wir uns auf die stabilen Gleichgewichte beschränken, so haben wir nur die Kurve zu betrachten, insofern sie auf dem Teil der Fläche ausserhalb der Binodalkurve liegt, so dass nur Kegel erster und dritter Art auftreten können. Wenn ein Kegel zwischen zwei Doppelberührungsebenen liegt, so liegen der Anfangspunkt L und der Endpunkt L_1 der Berührungskurve auf der Binodalkurve. Nennen wir den Berührungspunkt in einer willkürlichen Lage q, so geht q also von L nach L_1, und die Kurve LL_1 muss ganz ausserhalb der Binodalkurve liegen.

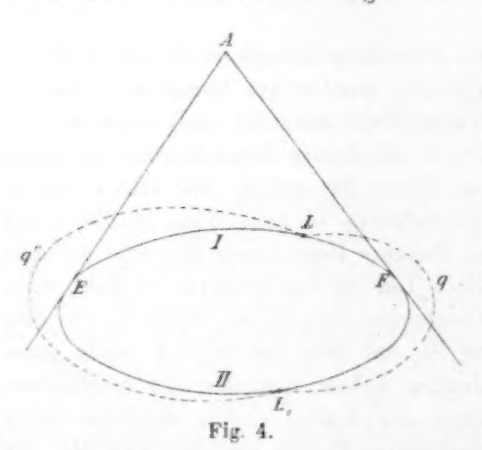


Fig. 4.

Aus einer einfachen Betrachtung folgt, dass die beiden Punkte L und L_1 entweder beide auf dem Zweig I (Fig. 4) oder auf dem Zweig II liegen müssen, und nicht liegen können, wie in Figur 4 angegeben ist. Wenn sie nämlich eine Lage hätten, wie in Figur 4 angegeben, so würde der Kurve LL_1 (da sie ausserhalb der Binodalkurve bleiben muss) eine Lage zukommen, wie $Lq'L_1$ oder $Lq''L_1$. In diesem Fall sollten jedoch zwei Erzeugende des Kegels in derselben Vertikalebene liegen, welchen Fall wir ausschliessen können.

Da also die Punkte L und L_1 nicht auf den verschiedenen Zwei-

gen der Binodalkurve liegen können, müssen beide entweder auf Zweig I oder Zweig II liegen.

Was zunächst die Lage der Dreiecke zweiter Art in Hinsicht aufeinander betrifft, so kann man die Fälle unterscheiden, welche durch die Figuren 5a, 5b und 6 angegeben sind.

Von den Dreiecken zweiter Art liegt einer der Eckpunkte auf Zweig I, der andere auf Zweig II der Binodalkurve. Ich werde die Seiten wie AM und AM_1 die kürzeren, die Seiten wie AL und AL_1 die längeren nennen.

In der Fig. 5a wenden die beiden Dreiecke ihre längeren Seiten einander zu; in Figur 5b wenden sie die kürzeren nach einander; in Figur 6 ist jedoch die längere Seite des einen Dreiecks nach der kürzeren des anderen gewendet.

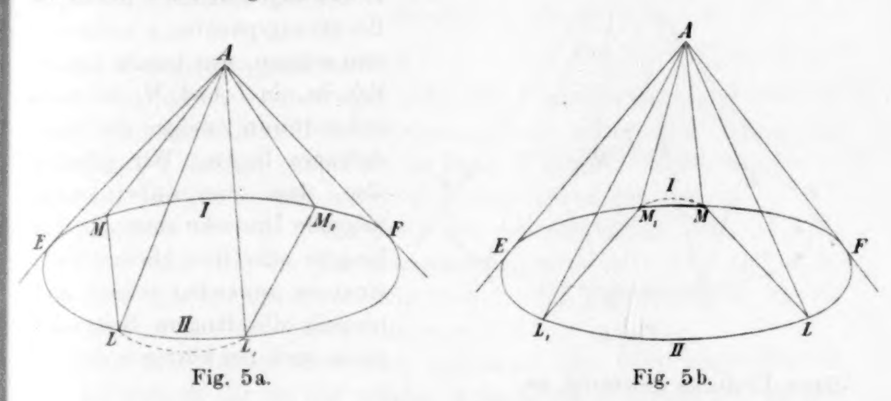


Fig. 5a. Fig. 5b.

Man kann sich jetzt die Frage stellen: Wenn man an der Potentialfläche zwei Doppelberührungsebenen zweiter Art legen kann, werden ihre Dreiecke dann eine Lage haben, wie in den Fig. 5a, 5b oder 6? Betrachten wir erst Figur 5a. Sei ALM eine durch P gehende Doppelberührungsebene; wenn wir diese Ebene, während sie durch P gehen bleibt, über die Potentialfläche rollen lassen, so wird der Berührungspunkt q eine Kurve beschreiben, anfangend in M, wenn die Berührungsebene nach der einen, anfangend in L, wenn die Berührungsebene nach der anderen Seite des Dreiecks ALM geht.

Nehmen wir an, dass die Berührungsebene sich derart bewegt, dass die Kurve des Berührungspunktes q von L ausgeht, so muss diese Kurve — da wir noch angenommen haben, dass eine zweite Doppelberührungsebene auftritt — in einem Punkt L_1 auf der Binodalkurve enden, und nach dem früher gesagten muss dieser Punkt auch auf Zweig II der

Binodalkurve liegen. Man sieht nun leicht aus der rollenden Bewegung der Berührungsebene von L nach L_1, dass der Punkt M_1 eine Lage erhält, wie in Fig. 5a angegeben ist.

Wenn wir jedoch die Doppelberührungsebene AML nach der andern Seite rollen lassen, damit sie wieder Doppelberührungsebene werden kann, so wird der Berührungspunkt q eine Kurve beschreiben, welche jetzt von M ausgeht und also in einem Punkt M_1 (Fig. 5b) auf Zweig I enden muss; daraus lässt sich leicht einsehen, dass L_1 eine Lage erhält, wie in der Fig. 5b angegeben.

Eine Lage der beiden Dreiecke, wie in Fig. 6 angegeben, kann jedoch nicht vorkommen; denkt man sich nämlich, dass AML nach AM_1L_1 oder AM_1L_1 nach AML rollt, so sieht man leicht, dass L und M_1 durch die Kurve des Berührungspunktes q verbunden sein müssen, was jedoch unmöglich ist, da L und M_1 auf verschiedenen Zweigen der Binodalkurve liegen. Wir erhalten also, dass zwei aufeinander folgende Dreiecke entweder ihre längere oder ihre kürzere Seite einander zuwenden müssen und niemals die längere Seite des einen nach der kürzeren des anderen Dreiecks gewendet ist.

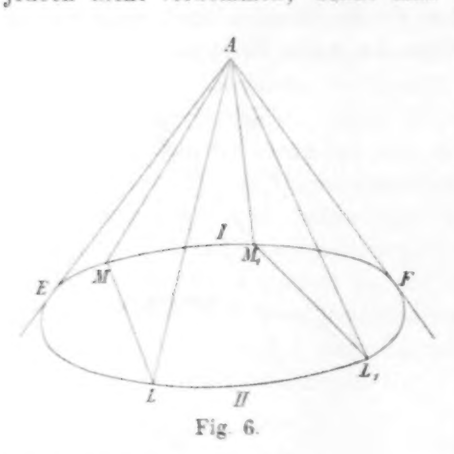


Fig. 6.

Man kann auch noch die Lage der Dreiecke zweiter Art in Hinsicht auf diejenigen erster und dritter Art bestimmen. Nehmen wir dazu wieder Fig. 3, worin ein Dreieck jeder Art auftritt und das Dreieck zweiter Art, wie früher gezeigt, zwischen den beiden anderen gelegen ist. Nehmen wir an, dass die Berührungsebene sich aus der Lage AL_2M_2 derart bewegt, dass die Kurve des Berührungspunktes q von L_2 ausgeht, so muss diese Kurve in einem Punkte M auf Zweig I enden, so dass wir ein Dreieck erster Art AML erhalten; wenn die Berührungsebene jedoch aus der Lage AL_2M_2 nach der anderen Seite rollt, so geht die Kurve des Berührungspunktes von M_2 aus und muss also in einem Punkt L_1 auf Zweig II der Binodalkurve enden, so dass dann eine Doppelberührungsebene dritter Art auftritt.

Man sieht also, dass bei den Dreiecken zweiter Art sich nur an

der kürzeren Seite ein Dreieck erster und an der längeren Seite ein Dreieck dritter Art anschliessen kann.

Man kann also die Lage der aufeinander folgenden, durch A gehenden Doppelberührungsebenen bestimmen. Sei nämlich in Fig. 7 AML eine dieser Ebenen zweiter Art; die folgende AM_1L_1 muss dann eine Lage haben, wie in der Figur angegeben; die dritte AM_2L_2 wird ihre kürzere Seite nach AM_1 wenden müssen, die vierte AM_3L_3 wieder ihre längere Seite nach AL_2 u. s. w.

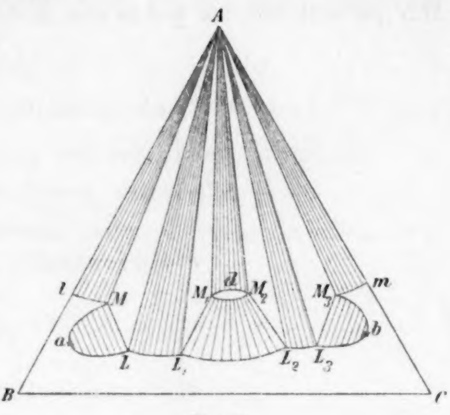


Fig. 7.

Im allgemeinen kann ein System von durch einen Punkt gehenden Doppelberührungsebenen an jeder Seite durch eine Doppelberührungsebene erster oder dritter Art abgeschlossen werden; wenn sie in Figur 7 möglich wären, würden es nach dem vorigen Doppelberührungsebenen erster Art sein.

Ich habe in Fig. 7 die Isotherme vervollständigt; lM, M_1dM_2 und M_3m sind Teile der Berührungskurven erster Art; LL_1 und L_2L_3 Teile der Berührungskurven dritter Art; die andere Kurve ist die Binodalkurve mit den Faltenpunkten a und b.

Man sieht leicht, dass diese Isotherme eine sehr allgemeine ist und die meisten der in der vorigen Abhandlung besprochenen als besondere Fälle enthält.

Man kann diese Isotherme auch auf dieselbe Weise ableiten, wie in der vorigen Abhandlung angegeben; man muss jedoch den Punkt r (Fig. 8 voriger Abhandlung) dann verschiedene Male mit P zusammenfallen lassen.

B. Der Berührungskegel.

In der vorigen Abhandlung haben wir gesehen, dass der Berührungskegel aus verschiedenen Teilen bestehen kann, welche einmal ihre konvexe, ein andermal ihre konkave Seite nach unten wenden können.

Eine genaue Untersuchung dieses Kegels danke ich Herrn Prof. H. A. Lorentz, welcher mir erlaubte, diese hier mitzuteilen.

In Fig. 8 sei V eine Berührungsebene durch den Punkt P an der Fläche gelegt; in dem Berührungspunkt M sei MN die Normale, welche

mit OZ einen spitzen Winkel bildet. Wir nehmen die Koordinaten $\xi\eta\zeta$ mit P zu Ursprung, die ξ-Axe auf der Linie PM, die ζ-Axe der Normalen MN parallel und die η-Axe also in der Ebene V. Sei weiter $MP = a$,

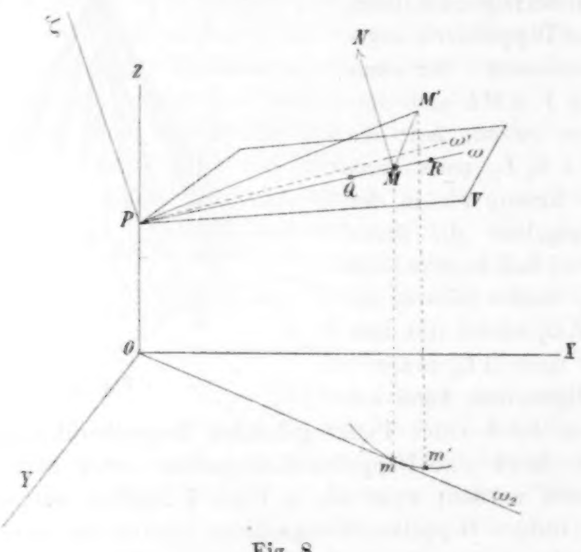


Fig. 8.

so lässt sich, wenn man sich auf die unmittelbare Nähe von M beschränkt, die Gleichung der Potentialfläche schreiben in der Form:

$$\zeta = \tfrac{1}{2} r(\xi - a)^2 + s(\xi - a)\eta + \tfrac{1}{2} t\eta^2, \tag{1}$$

worin: $r = \dfrac{\partial^2 \zeta}{\partial \xi^2}$, $s = \dfrac{\partial^2 \zeta}{\partial \xi \partial \eta}$ und $t = \dfrac{\partial^2 \zeta}{\partial \eta^2}$,

welche also als Konstanten betrachtet werden können.

Sei $P\omega'$ in der Ebene V eine Gerade, welche $P\omega$ unter einem unendlich kleinen Winkel φ schneidet, und betrachten wir die Schnittkurve der Potentialfläche mit einer Ebene, durch die Geraden $P\omega'$ und $P\zeta$ gelegt.

Die Punkte in dieser Ebene können wir bestimmen durch zwei Koordinaten in dieser Ebene, ξ' und ζ. Wir haben jedoch:

$$\xi = \xi' \cos\varphi \quad \text{und} \quad \eta = \xi' \sin\varphi,$$

so dass wir für die Gleichung der Schnittkurve erhalten:

$$\zeta = \tfrac{1}{2} r(\xi' \cos\varphi - a)^2 + s(\xi' \cos\varphi - a)\xi' \sin\varphi + \tfrac{1}{2} t\xi'^2 \sin^2\varphi,$$

oder:

$$\zeta = \xi'^2(\tfrac{1}{2} r \cos^2\varphi + s \cos\varphi \sin\varphi + \tfrac{1}{2} t \sin^2\varphi) -$$
$$- \xi' a(r\cos\varphi + s\sin\varphi) + \tfrac{1}{2} r a^2.$$

Ziehen wir jetzt aus P eine Tangente PM' an der Kurve, und suchen wir die Koordinaten $\xi'_{m'}$ und $\zeta_{m'}$ des Berührungspunktes M'. Die Bedingung, dass diese Tangente durch P gehen muss, giebt uns die Gleichung:

$$\xi'_{m'}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \xi'}\right)_{m'} - \zeta_{m'} = 0.$$

Substituieren wir in dieser Gleichung den Wert von $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \xi'}\right)_{m'}$, welchen wir aus der vorigen Gleichung erhalten können, so erfolgt:

$$\xi'^2_{m'}(\tfrac{1}{2} r \cos^2 \varphi + s \cos \varphi \sin \varphi + \tfrac{1}{2} t \sin^2 \varphi) = \tfrac{1}{2} r a^2.$$

Wenn wir jetzt allein Grössen erster Ordnung behalten, also $\cos \varphi = 1$ und $\sin \varphi = \varphi$ setzen, erhalten wir:

$$\xi'^2_{m'} = \frac{\frac{1}{2} r a^2}{\frac{1}{2} r + s\varphi} = a^2\left(1 - \frac{2s}{r}\varphi\right)$$

und also:

$$\xi'_{m'} = a\left(1 - \frac{s}{r}\varphi\right),$$

und zwar mit dem positiven Zeichen, da für $\varphi = 0$ $\xi'_{m'} = +a$ werden muss.

Da $\eta = \xi' \sin \varphi$, erfolgt:

$$\eta_{m'} = a\varphi$$

und aus der Gleichung (1) durch Substitution dieser Werte von $\xi'_{m'}$ und $\eta_{m'}$

$$\zeta_{m'} = \tfrac{1}{2} r \times a^2 \frac{s^2}{r^2}\varphi^2 + sa\varphi \times -\frac{as}{r}\varphi + \tfrac{1}{2} t a^2 \varphi^2 = \frac{a^2}{2r}(rt - s^2)\varphi^2.$$

Wir erhalten also für die Koordinate des Berührungspunktes M':

$$\left.\begin{aligned} \xi_{m'} &= a\left(1 - \frac{s}{r}\varphi\right) \\ \eta_{m'} &= a\varphi \\ \zeta_{m'} &= \frac{a^2}{2r}(rt - s^2)\varphi^2, \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

also für $\xi_{m'} - a$ und $\eta_{m'}$ Grössen erster Ordnung, für $\zeta_{m'}$ jedoch eine zweiter Ordnung.

Wenn $\zeta_{m'}$ positiv ist, so liegt der Kegel (in der Nähe der Erzeugenden MP) oberhalb der Berührungsebene und wendet also seine konvexe Seite nach unten; ist $\zeta_{m'}$ jedoch negativ, so wird er seine konkave Seite nach unten wenden.

Das Zeichen von $\zeta_{m'}$ wird bestimmt durch das von $rt - s^2$. Die letzte Grösse ist positiv für Punkte ausserhalb, negativ für Punkte innerhalb der Spinodalkurve.

Das Zeichen von r wird bestimmt durch die Gestalt der Schnitt-

kurve in der Ebene $\zeta P\omega$. Setzen wir dazu in der Gleichung (1) $\eta = 0$, so erhalten wir

$$\zeta = \tfrac{1}{2} r (\xi - a)^2.$$

Wenn r positiv ist, wird man also aus einem Punkt in der Nähe von M z. B. Q oder R auf der Linie $M\omega$, in der Richtung der Normale MN nach oben gehen müssen, um in einem Punkt S der Fläche anzulangen. In S hat die Fläche jedoch eine unendlich wenig von der Ebene V abweichende Richtung, so dass man auch bei Steigung in vertikaler Richtung von Q oder R aus auf der Fläche anlangt.

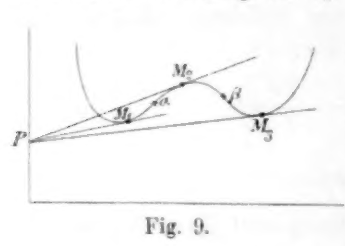


Fig. 9.

Wenn r also positiv ist, wird die vertikale Schnittkurve nach $P\omega$ in der Nähe von M ihre konvexe, wenn r negativ ist, ihre konkave Seite nach unten wenden. In Figur 9 habe ich die vertikale Schnittkurve gezeichnet, worin wieder wie früher die zwei Inflexionspunkte α und β. Die drei Tangenten PM_1, PM_2 und PM_3 resp. erster, zweiter und dritter Art sind die Erzeugenden der drei Kegel.

Nehmen wir erst den Kegel zweiter Art, dessen Erzeugende PM_2 ist; für den Punkt M_2 ist r negativ, und da M_2 immer innerhalb der Spinodalkurve liegt, ist auch $rt - s^2$ negativ. Wir erhalten also für $\zeta_{m'}$ einen positiven Wert, so dass der Kegel zweiter Art immer nach unten konvex ist.

Für die Punkte M_1 und M_3, die Berührungspunkte der Kegel erster und dritter Art, ist r immer positiv; $rt - s^2$ kann jedoch sowohl positiv wie negativ sein, da diese Berührungspunkte sowohl ausserhalb wie innerhalb der Spinodalkurve liegen können.

Liegt der Berührungspunkt ausserhalb der Spinodalkurve, so ist $rt - s^2 > 0$ und der Kegel also nach unten konvex; liegt er jedoch innerhalb dieser Kurve, so ist $rt - s^2 < 0$ und der Kegel nach unten konkav.

Wir erhalten also: die Kegel erster und dritter Art sind nach unten konvex oder konkav, je nachdem der Berührungspunkt sich ausserhalb oder innerhalb der Spinodalkurve befindet.

Der Übergang von konvex in konkav wird also stattfinden, wenn der Berührungspunkt die Spinodalkurve erreicht; es wird denn auch $rt - s^2$ und ebenfalls $\zeta_{m'} = 0$, wenn wir uns nur auf die Grössen zweiter Ordnung beschränken. Die Krümmung des Kegels ist also $= 0$, und jeder Durchschnitt mit einer nicht durch MP gehenden Ebene wird in M einen Inflexionspunkt haben.

Der Übergang des Kegels zweiter in den erster oder dritter Art wird, wie früher angegeben, stattfinden, wenn die durch P (Figur 9) gezogene Tangente die Kurve in einem der Inflexionspunkte α oder β berührt. In diesem Fall wird $r = 0$ und der Koëffizient von φ^2 in $\zeta_{m'}$ (Gleichung 2) ∞, so dass wir diesen Fall für sich betrachten müssen.

Wir werden in der Gleichung (1) jetzt auch die Glieder höherer Ordnung aufnehmen und dem zweiten Glied noch hinzufügen:

$$e(\xi - a)^3 + f(\xi - a)^2\eta + g(\xi - a)\eta^2 + h\eta^3 + N, \tag{3}$$

worin N Glieder vierter und höherer Ordnung enthält.

Substituieren wir wieder

$$\xi = \xi' \cos\varphi \qquad\qquad \eta = \xi' \sin\varphi$$

und ersetzen $\quad \xi - a = \xi' \cos\varphi - a$ durch $\varDelta$

und η also durch $(a + \varDelta)\,\mathrm{tg}\,\varphi$, so erhalten wir, wenn $r = 0$ gesetzt wird,

$$\zeta = s\varDelta(a + \varDelta)\,\mathrm{tg}\,\varphi + \tfrac{1}{2}t(a + \varDelta)^2\,\mathrm{tg}^2\,\varphi + e\varDelta^3 + f\varDelta^2(a + \varDelta)\,\mathrm{tg}\,\varphi$$
$$+ g\varDelta(a + \varDelta)^2\,\mathrm{tg}^2\,\varphi + h(a + \varDelta)^3\,\mathrm{tg}^3\,\varphi + N,$$

worin N jetzt Glieder enthält, welche in Bezug auf $\varDelta$ und φ zusammengenommen von vierter und höherer Ordnung sind.

Wenn wir in der vorigen Gleichung $\mathrm{tg}\,\varphi$ in eine Reihe entwickeln, so erhalten wir:

$$\zeta = (\tfrac{1}{2}ta^2\varphi^2 + \cdots) + (sa\varphi + \cdots)\varDelta + [(s + af)\varphi + \cdots]\varDelta^2 +$$
$$+ (e + \cdots)\varDelta^3 + p_1\varDelta^4 + p_2\varDelta^5 + \text{u. s. w.}, \tag{4}$$

worin durch . . . Glieder angegeben werden, die höhere Potenzen von φ enthalten, wie die unmittelbar vorhergehenden, und p_1, p_2 die Koëffizienten von $\varDelta^4$ und $\varDelta^5$ angeben. Diese letzteren Koëffizienten bleiben endlich, auch wenn φ verschwindet.

Für die Bedingung: $\quad \xi' \dfrac{\partial\zeta}{\partial\xi'} - \zeta = 0$

können wir auch schreiben:

$$(\xi' \cos\varphi)\frac{\partial\zeta}{\partial(\xi' \cos\varphi)} - \zeta = 0$$

oder:

$$(a + \varDelta)\frac{\partial\zeta}{\partial\varDelta} - \zeta = 0. \tag{5}$$

Substituieren wir in dieser Gleichung die Werte von ζ und $\dfrac{\partial\zeta}{\partial\varDelta}$, welche aus (4) zu erhalten sind, so erhalten wir:

$$(sa^2\varphi + \cdots) + [2(sa + fa^2)\varphi + \cdots]\varDelta + (3ea + \cdots)\varDelta^2$$
$$+ p_1'\varDelta^3 + p_2'\varDelta^4 + \text{u. s. w.} = 0,$$

worin für p_1', p_2' u. s. w. dieselbe Bemerkung gilt, wie für p_1, p_2 u. s. w. der Gleichung (4).

Man muss sich jetzt fragen: Wie kann für einen unendlich kleinen Wert von φ voriger Gleichung genügt werden durch einen ebenfalls unendlich kleinen Wert von Δ?

Wird Δ unendlich klein, so verschwindet auf der linken Seite der Gleichung das zweite Glied gegen das erste; ebenso verschwinden die auf das dritte Glied folgenden Grössen gegen jenes Glied; bei fortwährend abnehmenden Werten von φ und Δ wird also schliesslich:

$$sa^2\varphi + 3ea\Delta^2 = 0$$

$$\Delta = \pm\sqrt{-\frac{sa}{3e}\varphi}. \tag{6}$$

Wir erhalten also für Δ zwei Werte, welche reell sind, wenn man das Zeichen von φ dem von $\frac{s}{e}$ entgegengesetzt nimmt, so dass folgt, dass die Projektion des Kegels auf die Ebene V (Figur 8) nur an einer Seite der Geraden $P\omega$ gelegen ist.

Substituieren wir in (6) $\Delta = \xi - a$, so erhalten wir:

$$\xi = a \pm\sqrt{-\frac{sa}{3e}\varphi} \tag{7}$$

und da $\eta = (a + \Delta)\operatorname{tg}\varphi$ erfolgt:

$$\eta = a\varphi, \tag{8}$$

wenn wir nur Grössen der niedrigsten Ordnung behalten.

Aus (4) können wir ableiten:

$$\zeta = \pm\, sa\varphi\sqrt{-\frac{sa}{3e}\varphi}, \tag{9}$$

so dass die Koordinaten ξ, η und ζ des Berührungspunktes durch die Gleichungen (7), (8) und (9) bestimmt sind.

Um die Projektion der Berührungskurve auf der Ebene V zu erhalten, eliminieren wir φ aus (7) und (8), woraus erfolgt:

$$\eta = -\frac{3e}{s}(\xi - a)^2,$$

so dass die Projektion die Linie PM in M berührt. Im allgemeinen wird auch die Projektion der Berührungskurve auf jeder beliebigen Ebene die Projektion der Linie PM berühren.

Man kann dies aus folgender Betrachtung ableiten: In Fig. 8 sei M' einer der beiden Berührungspunkte; die Linie MM' kann erhalten werden durch Zusammensetzen der Vektoren:

$$\xi - a = \pm \sqrt{-\frac{sa}{3e}\varphi}$$
$$\eta = a\varphi$$
$$\zeta = \pm sa\varphi \sqrt{-\frac{sa}{3e}\varphi}$$

in der Richtung der drei Axen.

Es wird also MM' eine Grösse der Ordnung $\sqrt{\varphi}$ sein, und der Winkel $M'M\omega$ ist ebenso derselben Ordnung. Es ist nämlich die Länge einer Senkrechten aus M' auf die Gerade $P\omega$ gleich $\sqrt{\zeta^2 + \eta^2}$, also der Ordnung φ, so dass, da $\xi - a$ der Ordnung $\sqrt{\varphi}$ ist, der Winkel $M'M\omega$ auch dieser Ordnung sein muss. Ebenso ist der Winkel der beiden Ebenen V und $M'M\omega$ unendlich klein, da ζ in Hinsicht auf η unendlich klein ist.

Projizieren wir jetzt die Geraden $P\omega$ und $M'M$ auf einer Ebene, z. B. auf der Ebene XOY, so erhalten wir die Linien $O\omega_2$ und mm'.

Es werden jetzt mm' und der Winkel $m'm\omega_2$ derselben Ordnung sein wie MM' und $M'M\omega$, wenn nämlich die Ebene XOY nicht beinahe senkrecht steht auf der Berührungsebene V oder der Linie $P\omega$.

Es wird also, da mm' und $\angle m'm\omega_2$ gleichzeitig der Null sich nähern, wenn der Punkt m' der Projektion der Berührungskurve entlang sich dem Punkt m nähert, diese Projektion die Gerade $O\omega_2$ in m berühren. Die Projektion der Berührungskurve wird jedoch ganz anders sein auf einer beinahe senkrecht auf der Linie $P\omega$ angebrachten Ebene. Nehmen wir dazu eine Ebene, welche auf der Linie $P\omega$ vollkommen senkrecht ist, nämlich die Ebene $\zeta\eta$. Die Gleichung der Projektion können wir jetzt erhalten, indem wir aus den Gleichungen (8) und (9) φ eliminieren, wodurch wir erhalten:

$$\zeta^2 = -\frac{s^3}{3e} \cdot \eta^3.$$

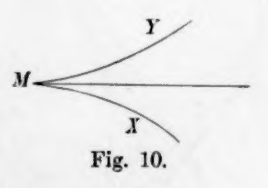


Fig. 10.

Die Kurve hat also in M einen Wendepunkt, und von den beiden Zweigen liegt der eine oberhalb und der andere unterhalb der gemeinschaftlichen Tangente, wie in Fig. 10 angegeben ist.

Es liegen also die zwei Teile des Kegels an den entgegengesetzten Seiten der Berührungsebene; der eine wendet seine konvexe, der andere seine konkave Seite nach unten. Der Kegel MY (Fig. 10) ist also derjenige zweiter Art, da dieser immer seine konvexe Seite nach unten wenden muss; MX ist eine erster oder dritter Art, welche innerhalb der Spinodalkurve nach unten konkav sind, was hier auch der Fall ist, da der Berührungspunkt M (ein Inflexionspunkt einer vertikalen Schnitt-

kurve) innerhalb der Spinodalkurve liegt. Auch sieht man noch, was schon früher auf andere Weise abgeleitet ist, dass der Berührungskegel zweiter Art oberhalb derjenigen erster oder dritter Art gelegen ist.

Es ist jetzt auch leicht einzusehen, dass auch die Schnittkurve des Kegels mit einer beliebigen Ebene im allgemeinen eine Form haben wird, wie in Fig. 10 angegeben ist.

C. Die weniger stabilen und labilen Teile der Isothermen.

In meiner vorigen Abhandlung habe ich nur die stabilen Isothermenteile besprochen; jetzt will ich für einen einzigen Fall die vollständige Isotherme betrachten.

Nehmen wir dazu z. B. den vierten Fall der vorigen Abhandlung, welcher ist: der Punkt r (Fig. 8 voriger Abh.) liegt bei der Drehung der Vertikalebene AD (Fig. 5 voriger Abh.) zunächst unterhalb P, steigt dann oberhalb P, um bei weiterer Drehung der Vertikalebene wieder tiefer als P zu sinken.

Die Fig. 17 voriger Abh., welche hier in Fig. 11 wieder abgebildet ist, ist in diesem Falle der Durchschnitt der Vertikalebene BC mit dem nur stabilen Phasen entsprechenden Teile des Berührungskegels. X und X' sind die Schnittkurven erster, Z diejenige dritter Art.

Wenn wir jetzt den Durchschnitt mit dem vollständigen Berührungskegel betrachten, so müssen nicht allein die Schnittkurven erster und dritter Art in Fig. 11 fortgesetzt werden, sondern es muss auch noch die Schnittkurve zweiter Art dazukommen.

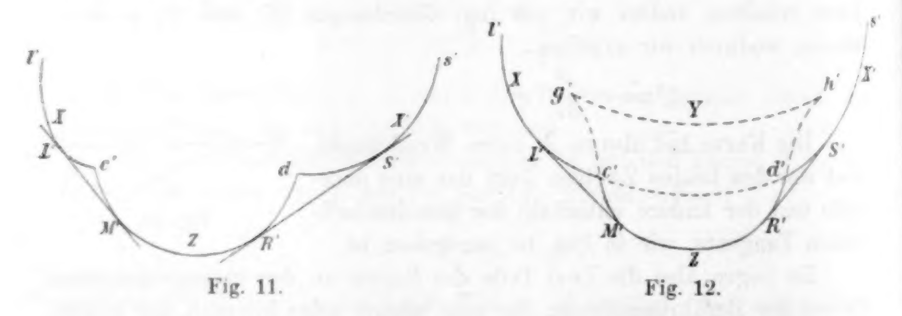


Fig. 11. Fig. 12.

Im vorigen haben wir gesehen, dass die Schnittkurve zweiter Art immer nach unten konvex ist, die Schnittkurve erster und dritter Art nach unten konvex oder konkav, je nachdem der Berührungspunkt des Kegels ausserhalb oder innerhalb der Spinodalkurve liegt; der Übergang des Kegels zweiter Art in erster oder dritter geschieht in der Weise,

dass ihre beiden Schnittkurven in Hinsicht auf die gemeinschaftliche Tangente eine Lage haben, wie in Fig. 10 angegeben.

Wenn wir jetzt in Fig. 11 die Kurve $l'c'$ fortsetzen, so muss sie entweder unmittelbar in $d's'$ oder in die Kurve zweiter Art übergehen. Der erste Fall giebt uns Figur 12; $l'c'd's'$ bildet hier eine kontinuierliche Kurve erster Art, und die Z-Kurve muss also in die Kurve zweiter Art $g'h'$ übergehen.

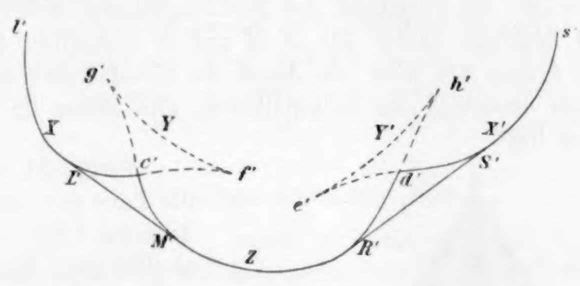


Fig. 13.

Im zweiten Falle, durch Fig. 13 angegeben, geht die X-Kurve im Punkte f' in die Y-Kurve über, so dass die andere Kurve erster Art, nämlich $s'd'$, auch in einem Punkte e' in eine andere Kurve zweiter Art $e'h'$ übergehen muss. Dass in den Punkten g', f', e' und h' Berührung der Kurven stattfindet, haben wir früher schon bewiesen, ebenso dass in diesen Berührungspunkten die Schnittkurven erster und dritter Art nach unten konkav sind und die Kurve zweiter Art über ihre ganze Strecke nach unten konvex.

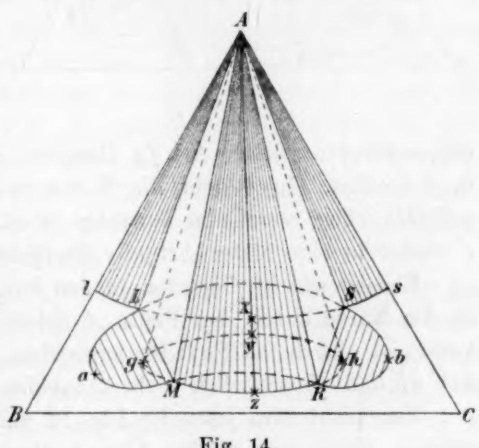


Fig. 14.

Projizieren wir jetzt die Berührungskurven, die Doppelberührungsebenen u. s. w. der Figur 12 auf die Horizontalebene, so erhalten wir Fig. 14. $lLxSs$ ist die Projektion der Berührungskurve erster Art, $g\,y\,h$ diejenige zweiter und gzh diejenige dritter Art.

Dass diese drei Kurven liegen müssen, wie in der Fig. angegeben, sieht man leicht, wenn man eine Gerade, wie $Axyz$, zieht, welche die

drei Kurven schneidet. In der vorigen Abhandlung ist nämlich schon gezeigt, dass man auf dieser Linie, von A ausgehend, erst der Projektion des Berührungspunktes erster, danach zweiter und endlich dritter Art begegnen muss.

In den Punkten g und h gehen die Berührungskurven zweiter und dritter Art ineinander über, wobei sie, wie oben gezeigt, die Geraden Ag und Ah berühren. $aLSbRMa$ ist die Projektion der Binodalkurve, welche die Projektion der Berührungskurve erster Art in L und S und diejenige dritter Art in M und R schneidet. Die Berührungskurve dritter Art wird nie durch die Binodalkurve geschnitten, da sie immer innerhalb der Spinodalkurve, also sicher innerhalb der Binodalkurve liegt.

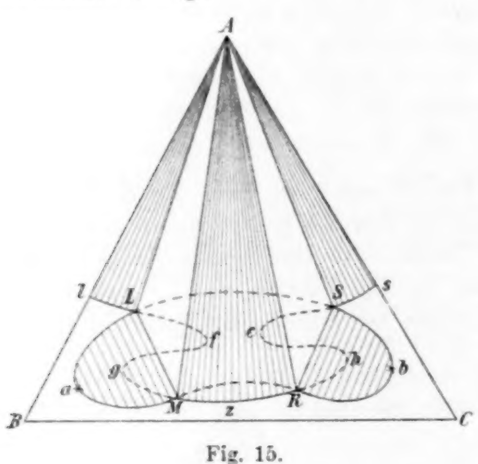


Fig. 15.

Vergleicht man weiter die Lage der verschiedenen Teile der Figur miteinander, so sieht man, dass die punktierten Teile nur labile Lösungen darstellen.

Projizieren wir jetzt alles aus Fig. 13, so erhalten wir Fig. 15, worin wieder die nur labilen Phasen entsprechenden Teile punktiert sind.

lLf ist die Projektion der Berührungskurve erster Art, welche in f in die Berührungskurve zweiter Art fg übergeht, wobei die Linie Af die Kurve in f berührt. In g geht die Kurve zweiter in diejenige dritter Art $gMzRh$ über, welche in h wieder in eine Kurve zweiter und diese in e wieder in eine erster Art eSs übergeht.

Ebenso wie in f werden in den Punkten g, h und e die Tangenten an die Kurve durch den Punkt A gehen. Die Projektion der Binodalkurve ist durch $aLSbRMa$ angegeben und darf die Kurven zweiter Art gf und eh natürlich nicht schneiden.

Vergleicht man jetzt die Fig. 14 und 15, so haben diese für die stabilen Teile eine völlige Übereinstimmung, die labilen sind jedoch ganz verschieden.

In Fig. 14 besteht die ganze Berührungskurve aus zwei voneinander getrennten Teilen; in Fig. 15 ist es jedoch nur eine kontinuierliche Kurve.

Wenn man also nur die stabilen Teile einer Isotherme dieser Art bestimmt hat, wird es in vielen Fällen noch schwer sein zu sagen, ob man mit dem Fall der Fig. 14 oder 15 zu thun hat.

Durch ähnliche Betrachtungen, wie im vorigen, wird der Leser leicht für die in der vorigen Abhandlung aufgefundenen Isothermen die labilen Teile ableiten können. In Fig. 16 (Abhandl. I) habe ich die labilen Teile schon gezeichnet; in Fig. 10 (Abhandl. I) werden auch noch innerhalb der Binodalkurve Berührungskurven zweiter und dritter Art auftreten können; ebenso können in Fig. 12 (Abhandl. I) noch andere labile Lösungen auftreten, und zwar auf sehr verschiedene Weisen; dasselbe ist auch der Fall für die anderen Isothermen.

D. Einige besondere Fälle.

Im vorigen haben wir immer noch vorausgesetzt, dass die Falte sich nicht bis in die Grenzebenen ausbreitete; wenn wir diese Bedingung hinwegfallen lassen, erhalten wir noch sehr viele andere Isothermen, welche alle als besondere Fälle der abgehandelten betrachtet werden können.

Ich will jetzt diesen Fall für eine Isotherme etwas näher betrachten und nehme dazu die Isotherme der Fig. 10 (Abhandl. I).

In dieser Figur liegt die Binodalkurve ganz innerhalb des Dreiecks; wenn die Falte sich jedoch bis in die Grenzebene BC ausbreitet, erhalten wir die Isotherme der Fig. 16, wo die Binodalkurve in den konjugierten Punkten x und y auf der Seite BC des Dreiecks endet. Es kann also allein dann eine Isotherme dieser Form auftreten, wenn die feste Komponente A nicht mit B oder mit C zwei flüssige Phasen giebt; die beiden Komponenten B und C müssen jedoch zwei flüssige Schichten geben, wie z. B. Wasser und Äther. Es ist dann auch eine Isotherme dieser Form realisiert mit den Komponenten: Wasser, Äther und Malonsäure, worüber bald berichtet werden soll.

Man kann sich auch den Fall denken, dass die Binodalkurve statt in den Punkten x und y auf der Seite BC in den Punkten u und v auf der Seite AB des Dreiecks endet, so dass wir Fig. 17 erhalten. Um eine Isotherme dieser Form zu erhalten, ist es nötig (jedoch nicht immer genügend), dass bei den Komponenten B und C und ebenso bei A und C keine Trennung in zwei flüssige Schichten stattfindet, und dass dieses wohl der Fall ist mit B und der festen Komponente A.

In Fig. 18 und 19 ist der Fall angegeben, dass die Binodalkurve sich bis an zwei Seiten des Dreiecks ausbreitet. Fig. 18 erfordert, dass

die beiden flüssigen Komponenten B und C nicht in jedem Verhältnis mischbar sind, und dass auch bei den Komponenten A und B Entmischung in zwei flüssigen Phasen stattfindet.

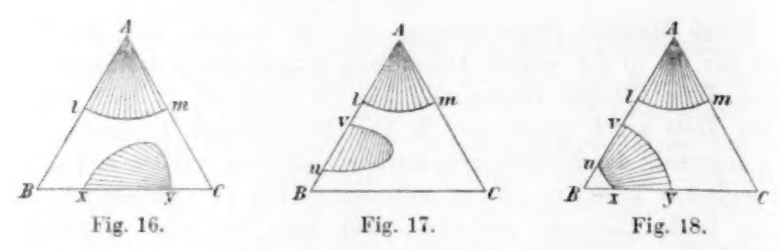


Fig. 16. Fig. 17. Fig. 18.

Die Isotherme der Fig. 19 erfordert, dass die beiden flüssigen Komponenten in jedem Verhältnis mischbar sind, aber dass dieses nicht der Fall sei bei den Komponenten A und B und ebensowenig bei A und C.

Aus Fig. 16 (Abhandl. I) kann man als besonderen Fall die Isothermen der Fig. 20 und 21 erhalten.

Die Bedingungen für ein mögliches Auftreten von Isothermen der Fig. 20 sind für die Komponenten A, B und C dieselben wie für die Isothermen der Fig. 17, und für Fig. 21 dieselben wie für Fig. 16.

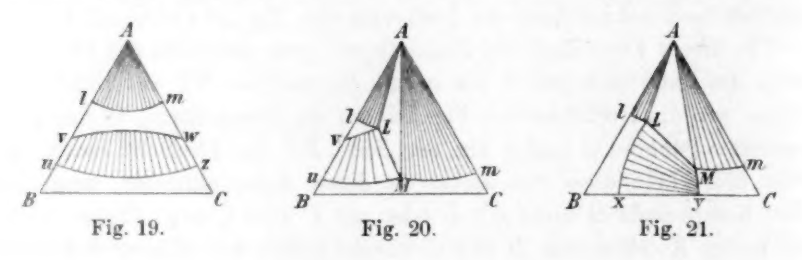


Fig. 19. Fig. 20. Fig. 21.

In einer folgenden Abhandlung über das Gleichgewicht im System: Wasser, $NaCl$ und Bernsteinsäurenitril werde ich Isothermen dieser Form, welche dabei auftreten, näher besprechen.

Die verschiedenen Isothermen sind abgeleitet unter Voraussetzung, dass A ein fester, B und C flüssige Komponenten sind. Wenn wir jedoch den Fall betrachten, dass die drei Komponenten flüssig sind, so besteht die ganze Isotherme nur aus der Binodalkurve allein, da der durch den Punkt P angebrachte Berührungskegel ganz hinwegfällt oder doch nur labile Phasen angiebt.

In diesem Falle wird die Binodalkurve auch die verschiedenen Lagen haben können, wie in den vorigen Isothermen angegeben ist.

Es werden diese Beispiele wohl genügen, um auch für die anderen Isothermen die besonderen Fälle abzuleiten, welche dabei auftreten können.

In diesen zwei Abhandlungen habe ich nur allein die Fälle betrachtet, wobei nur *eine* Komponente als feste Phase auftritt; sie müssen also noch ausgedehnt werden auf zwei feste Komponenten, binäre und ternäre festen Phasen und endlich auf drei Flüssigkeitsschichten.

In folgenden Abhandlungen werde ich jedoch erst einzelne experimentelle Beispiele der betrachteten Isothermen mitteilen.

Leiden, Anorg. chem. Laboratorium der Universität,
März 1897.

Ueber das Lösungsgleichgewicht zwischen Amalgamen und Elektrolyten.

Von

A. Ogg.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Göttingen.)

Bringt man Quecksilber und eine wässrige Lösung von Silbernitrat zusammen, so wird eine Reaktion vor sich gehen. Das Quecksilber fällt das Silber aus, und das Silber bildet mit dem Quecksilber ein Amalgam. Das Silber wird offenbar nicht vollständig ausgefällt. Bringt man umgekehrt ein Silberamalgam und eine Merkuronitratlösung zusammen, so findet man nach tüchtigem Schütteln Silber in der Lösung.

Wir haben einen chemischen Gleichgewichtszustand zwischen dem Silberamalgam und dem in der Lösung befindlichen Silber und Quecksilber. Die Reaktion geht vor sich im Sinne der Gleichung

$$Hg + AgNO_3 \rightleftarrows Ag + HgNO_3.$$

Das ausgefällte Silber löst sich in dem Quecksilber. Die verdünnten Amalgame können wir als Lösungen ansehen, Quecksilber als Lösungsmittel und Silber als gelösten Stoff. Die aktive Masse des Lösungsmittels können wir, da es sich immer nur um sehr verdünnte Lösungen handelt, mit sehr grosser Annäherung konstant setzen. Die Annahme, dass der osmotische Druck der in Quecksilber gelösten Metalle der Konzentration proportional ist, wurde durch die Versuche von G. Meyer[1]) vollständig bestätigt. Daraus dürfen wir schliessen, dass die aktive Masse des Silbers der Konzentration des gelösten Silbers im Amalgam proportional ist. Berücksichtigt man die elektrolytische Dissociation, so geht die Reaktion im Sinne der Gleichung

$$Hg + \overset{+}{Ag} = \overset{+}{Hg} + Ag$$

vor sich.

Bemerken wir ferner, dass $AgNO_3$ und $HgNO_3$ bei gleicher Konzentration zu gleichem Grade dissociiert sind und demgemäss in gemeinschaftlicher Lösung im gleichen Dissociationszustand sich befinden,

---

[1]) Diese Zeitschr. 7, 477 (1891).

so ergiebt sich daraus nach dem Gesetze der chemischen Massenwirkung die Beziehung $a = Kbc$,
worin K die Gleichgewichtskonstante, a, b die Gesamtmengen des in der Lösung befindlichen Silbers, bezw. Quecksilbers bedeuten und c die Konzentration des Silbers im Amalgam ist. Wenden wir immer dieselbe Menge Quecksilber an, dann ist die Konzentration des Silbers im Amalgam der Gesamtmenge des Silbers im Amalgam proportional; daraus ergiebt sich, dass das Verhältnis des Silbers zum Quecksilber in der wässrigen Lösung der Silbermenge des Amalgams proportional sein muss. Dass dies der Fall ist, beweisen die unten folgenden Versuche.

Um eine möglichst neutrale Lösung von Merkuronitrat herzustellen, wurde Wasser mit fein pulverisiertem Quecksilbernitrat und Quecksilber geschüttelt. Die klare Lösung wurde vom festen basischen Salz abgegossen und der Gehalt durch Fällen mit Kochsalzlösung bestimmt. 1 ccm Quecksilber wurde dann mit äquivalenten Lösungen von Quecksilber- und Silbernitrat in wechselnden Verhältnissen bis zum Eintritt des Gleichgewichts geschüttelt. Das Gesamtvolumen der beiden Lösungen betrug in allen Fällen 30 ccm. Nach dem Eintritt des Gleichgewichts wurde die Menge noch in der Lösung befindlichen Silbers nach der Oxydation des Merkuronitrats als Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt. Die Konzentration des Quecksilbers lässt sich berechnen, aber zur Kontrolle wurden bei einigen Lösungen Silber und Quecksilber als Chloride zusammen bestimmt.

Berechnet	Gefunden
1·8125	1·8210
1·8390	1·8310
2·0556	2·0606

Die Übereinstimmung darf man als gut bezeichnen.

Überstieg die Menge der angewendeten Silberlösung ein gewisses Mass, so blieb bei Zimmertemperatur die nach dem Schütteln noch in der Lösung befindliche Silbermenge konstant; es war eine Ausscheidung von festem Amalgam eingetreten, dessen aktive Masse konstant sein musste.

Aus vielen Versuchen ergiebt sich, dass 1 ccm Quecksilber bei Zimmertemperatur etwa 1 cg Silber zu lösen vermag. Bei höherer Temperatur ist die Löslichkeit aber grösser, weshalb bei 82° eine Versuchsreihe angestellt wurde. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt. Die Konzentrationen der Lösung bedeuten g in 30 ccm, diejenigen des Amalgams g auf 2 ccm *Hg*.

Nr.	Temperatur	$AgCl$ in der Lösung a	$HgCl$ in der Lösung b	Ag im Amalgam c	Ag im Amalgam aus dem Mittelwert von K ber.	$K = \frac{a}{bc}$
1	82°	0·0259	2·4288	0·0067	0·0044	1·59 (?)
2		0·0577	2·3505	0·0091	0·0080	2·69
3		0·0871	2·2767	0·0133	0·0124	2·87
4		0·1171	2·1999	0·0162	0·0190	3·28
5		0·1443	2·1207	0·0227	0·0220	2·99
6		0·1720	2·0606	0·0281	0·0271	2·97
7		0·1999	1·9874	0·0333	0·0326	3·01
8		0·2298	1·9123	0·0370	0·0390	3·24
9		0·2587	1·8390	0·0415	0·0456	3·39
10		0·2851	1·7797	0·0479	0·0520	3·31
					Mittel	3·08

Berücksichtigt man die Schwierigkeit der Experimente bei dieser Temperatur, so dürfen wir die Forderung der Theorie, dass $\frac{a}{b \cdot c}$ konstant sein soll, als gut bestätigt bezeichnen; die Differenzen zwischen den beiden vorletzten Kolumnen entsprechen Analysenfehlern von meistens weniger als 1—2 mg.

Durch Anwendung der van't Hoffschen Gleichung der Reaktionsisochore (Nernst, Theoret. Chemie, S. 513) können wir die Wärmetönung der Reaktion berechnen:

$$q = \frac{4{\cdot}56 \log \frac{K_2}{K_1} T_1 T_2}{T_2 - T_1} \text{ g-cal.},$$

worin q die Wärmetönung der Reaktion bedeutet. Der Wert von $\log \frac{K_2}{K_1}$ lässt sich aus der folgenden Tabelle berechnen:

Temperatur	$AgCl$ in der Lösung	$HgCl$ in der Lösung	Amalgam
15°	0·0192	1·823	Gesättigt
53	0·0903	1·591	
90	0·3000	1·247	

$\log \frac{K_2}{K_1}$	$T_2 - T_1$	q	$q - 5700$
1·357	75	8625	2925
0·732	38	8249	2549
0·637	37	9144	3444

$$(HgNO_3Aq) - (AgNO_3Aq) = 5700 \text{ g-cal.},$$

wo $q - 5700$ die Bildungswärme des Silberamalgams bedeutet.

Ich bin damit beschäftigt, die vorstehende Arbeit fortzusetzen, und hoffe bald mehr darüber mitteilen zu können.

Zum Schluss erlaube ich mir, Herrn Prof. Nernst und Herrn Prof. Küster für freundliche Beratung während dieser Untersuchung meinen besten Dank auszusprechen.

Göttingen, 16. März 1897.

Ueber das chemische Gleichgewicht, elektromotorische Wirksamkeit und elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen.

Von

W. Nernst.

(Aus dem Institute für physikalische Chemie und Elektrochemie in Göttingen.)

In dem für die Naturforscherversammlung des vorigen Jahres von mir erstatteten Referate[1]) wies ich darauf hin, dass die osmotische Theorie auf den Fall, dass verschiedene Ionen in je nach den Konzentrationsbedingungen wechselndem Verhältnisse sich auflösen oder niederschlagen (z. B. bei der Auflösung gewisser Amalgame oder der elektrolytischen Abscheidung von Messing), bisher nicht angewandt worden sei, obwohl er grosse Bedeutung für eine allgemeine Theorie der galvanischen Polarisation besässe. Im nachfolgenden möchte ich mich bemühen, diese Lücke auszufüllen, wobei nicht unterlassen sei, vorauszuschicken, dass der Schlüssel zum Verständnisse der erwähnten Phänomene offenbar in der Betrachtung des chemischen Gleichgewichtes liegt, das sich bei der Berührung von Metallgemischen und wässerigen Lösungen herstellt, ähnlich wie ja auch die ganze osmotische Theorie der galvanischen Kette aus der Betrachtung der chemischen Vorgänge entstand, die bei der Einwirkung des Wassers auf Metalle sich abspielen.

1. Chemisches Gleichgewicht.

Ein Gemisch zweier Metalle (Amalgam, isomorphes Gemisch, mechanisches Gemenge) sei mit einer wässerigen Lösung im Gleichgewichte; denken wir uns das eine Metall in Lösung gehend, während gleichzeitig das zweite in äquivalenter Menge ausgefällt wird, so muss die bei dieser virtuellen Verschiebung geleistete Arbeit verschwinden.

---

[1]) Beilage zu Wied. Ann. 1896, Nr. 8.

Wir finden so die Gleichgewichtsbedingungen:

$$A - F_1 + \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} + F_2 - \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2} = 0, \quad (1)$$

und damit kein Strom fliesst:

$$A - F_1 + F_2 = 0. \quad (2)$$

Darin bedeutet F_1 die Potentialdifferenz des ersten Metalles gegen die Lösung, P_1 seine elektrolytische Lösungstension, p_1 den osmotischen Druck der Ionen des ersten Metalles, n_1 den chemischen Wert, und die gleichen Buchstaben mit dem Index 2 beziehen sich auf das zweite Metall. A ist die etwaige elektrische Kontaktkraft zwischen den beiden Metallen, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante. Für den Fall, dass das Metallgemisch homogen ist, wird natürlich $F_1 = F_2 = F$ und $A = 0$. In jedem Falle erhalten wir aus (1) und (2)

$$\frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2}, \quad (3)$$

oder

$$\sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{P_2}{p_2}}. \quad (4)$$

Bilden, wie in dem von Herrn Ogg (vgl. vorstehende Abhandlung) untersuchten Falle, die beiden Metalle Silber und Quecksilber ein homogenes Amalgam, so ist P_1 der Konzentration des Silbers im Quecksilber proportional, ferner $n_1 = n_2 = 1$, woraus unmittelbar die von Herrn Ogg, der die Untersuchung derartiger Gleichgewichte auf meine Veranlassung begonnen hat, auf einem etwas verschiedenen Wege selbständig gefundene und experimentell gut bestätigte Gleichung folgt.

Zur weiteren Verwendung der Gleichung (4), welche übrigens die Gleichgewichtskonstante, auf die die direkte Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung führt, durch die elektrolytischen Lösungstensionen ausdrückt, werden die allgemeinen Gesetze der letzteren hinzuzuziehen sein (vgl. das oben erwähnte Referat S. 7).

2. Elektromotorische Wirksamkeit.

Die Potentialdifferenzen F_1 und F_2 eines mechanischen Gemenges zweier Metalle sind einzeln nach der von mir früher abgeleiteten, seitdem vielfach benutzten logarithmischen Formel zu berechnen; die Potentialdifferenz F eines homogenen Gemisches lässt sich wie früher[1]) aus

---

[1]) Diese Zeitschr. 4, 129 (1889).

der Arbeit berechnen, deren es zum Transporte der Elektrizitätsmenge 1 aus der Elektrode in die Lösung bedarf:

$$F = \nu \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} + (1 - \nu) \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2}, \tag{5}$$

worin ν den Bruchteil der Elektrizitätsmenge bedeutet, der gebunden an die Ionen des ersten Metalles, $1 - \nu$ demgemäss denjenigen, der gebunden an die Ionen des zweiten Metalles aus der Elektrode in die Lösung übertritt. Nach Gleichung (5) folgt aber in Verbindung mit Gleichung (3):

$$F = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2}. \tag{6}$$

3. Elektrolytische Abscheidung und Auflösung.

Während also die oben eingeführte Grösse ν für die Theorie der elektromotorischen Wirksamkeit sich als unwesentlich herausstellt, ist sie von massgebender Bedeutung für die Theorie der elektrolytischen Abscheidung und Auflösung, denn sie giebt uns an, wieviel von dem einen und wieviel von dem andern Metalle durch den Strom aufgelöst oder abgeschieden wird. Diese Prozesse müssen sich offenbar nun so vollziehen, *dass an der Grenzfläche das chemische Gleichgewicht in jedem Augenblicke gewahrt bleibt* (andernfalls würde sich das Gleichgewicht sekundär von selbst herstellen, und die elektrochemischen Prozesse hörten auf, reversibel zu sein, was höchst unwahrscheinlich ist). Bei endlicher Stromdichte sind demgemäss die Diffusionserscheinungen in der wässerigen Lösung wie auch im flüssigen Amalgam von grösster Bedeutung; bei unendlich kleinen Stromdichten kommen im allgemeinen die relativen Mengen von Lösung und Metall in Betracht. Es gilt die Gleichung:

$$\delta \sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} \cdot \sqrt[n_2]{\frac{p_2}{P_2}} = 0$$

für die Grenzfläche von Metall und Lösung, mit Hilfe deren und der sonstigen Versuchsbedingungen ν von Fall zu Fall zu ermitteln ist.

Betrachten wir, um zur Erläuterung ein einfaches Beispiel zu nehmen, die elektrolytische Abscheidung zweier Metalle von gleichem chemischen Werte, die als mechanisches Gemenge (nicht als feste oder flüssige Lösung) ausfallen, dann ist P_1 und P_2 konstant, und wir finden leicht $\frac{P_1}{P_2} = \frac{p_1}{p_2} = \text{konstant}, \quad \nu = \frac{P_1}{P_1 + P_2}, \quad 1 - \nu = \frac{P_2}{P_1 + P_2};$

d. h. die Metalle fallen in dem Verhältnisse der Ionenkonzentrationen aus, wie es im Gleichgewichtszustande vorhanden ist. — Erwähnt sei noch, dass offenbar auch z. B. die gleichzeitige Abscheidung von Chlor und Sauerstoff aus verdünnter Salzsäure nach den obigen Formeln zu berechnen ist. — Natürlich sind ternäre etc. Metallgemische in ganz genau gleicher Weise zu behandeln.

Die Theorie der besprochenen drei Phänomene lässt sich also lediglich mit Hilfe des Begriffes der elektrolytischen Lösungstension eindeutig entwickeln, und insofern kann die gegebene Theorie als vollständig bezeichnet werden. Die experimentelle Durchführung der Theorie, deren erster auf das chemische Gleichgewicht bezüglicher Teil von Herrn Ogg bereits erfolgreich in Angriff genommen ist, verspricht in mehrfacher Hinsicht, insbesondere auch für das Studium der Metalllegierungen und ihre elektrolytische Darstellung, von einiger Bedeutung zu werden.

Der Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc.

Von

Dr. **G. Bakker** in Schiedam.

In dieser Zeitschrift (4) **21,** 556 sagt Baynes: „Nachdem ich Herrn Dr. Bakkers Erwiderung (Seite 461) gelesen habe, fällt es mir schwer, die raison d'être seiner Abhandlung zu verstehen. Denn er beschränkt sich wirklich, wie er jetzt zugiebt, auf die Betrachtung nur solcher Substanzen, die schon in den von der Gleichung $p(v-b) = RT$ definierten Zustand übergegangen sind."

So etwas habe ich niemals zugegeben, denn meine Voraussetzung ist nur, dass bei „unendlicher" Verdünnung und immer höherer Temperatur die Zustandsgleichung die Gestalt $p(v-b) = RT$ annimmt. Durch diese Voraussetzung erhalte ich nun die beiden allgemeinen Gleichungen:

$$p = \frac{RT}{v-b} - T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T dT \tag{1}$$

und

$$v-b = \frac{RT}{p} + T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{d\chi_1}{dp}\right)_T dT, \tag{2}$$

$$\chi_1 = \varepsilon + p(v-b)$$

welche für jede Temperatur und jedes Volumen gelten.

Ist also z. B. ε eine Temperaturfunktion (Gesetz von Joule), so erhält man aus (1):

$$p = \frac{RT}{v-b}, \tag{3}$$

und hieraus lassen sich die übrigen Gesetze leicht ableiten.

Wenn Baynes nun sagt: In diesem Falle (wenn der Zustand durch Gleichung (3) definiert ist) ist in gar keinem Sinne irgend eins von seinen fünf Gesetzen[1]) die Folge irgend eines der andern, sondern, wie jedes Lehrbuch zeigt, eine unmittelbare Konsequenz von der Zu-

[1]) Gesetz von Joule, Gesetz von Boyle-(van der Waals), Gesetz von Gay-Lussac (van der Waals), Gesetz, wobei c_p und c_v Temperaturfunktionen sind, Gesetz, wobei $c_p - c_v$ eine Konstante ist.

standsgleichung $\left(p(v-b)=RT\right)$ selbst, so hat er wieder Recht. Das Umgekehrte ist aber nicht wahr. Wenn z. B. ε eine Temperaturfunktion ist, so kann man nur behaupten, dass $\frac{p}{T}$ eine Volumfunktion ist, aber mehr nicht.

Weiter habe ich allgemein gezeigt, dass, wenn c_p und c_v Temperaturfunktionen sind, die allgemeinste Zustandsgleichung $(p+c)(v-b)=$ $=RT$ wird (c, b und R sind Konstanten), und das giebt, kraft meiner Voraussetzung: $p(v-b)=RT$, woraus wieder die übrigen Gesetze folgen u. s. w.

Kurz, das Missverständnis zwischen Baynes und mir ist hierin gelegen, dass Baynes die Sache nimmt, als mache ich von vornherein die Voraussetzung, dass für die Substanz die Gleichung $p(v-b)=RT$ gilt, wo ich in Wirklichkeit nur für immer höhere Temperaturen und grössere Verdünnungen den Zustand durch diese Gleichung definiert sehen will.

Schiedam, 17. März 1897.

Die dauernden Aenderungen und die Thermodynamik. I.

Von

P. Duhem[1]).

Die dauernden Änderungen der Systeme, welche von einer einzigen normalen Veränderlichen abhängen.

(Mit 14 Figuren im Text.)

§ 1. Erinnerung an die thermodynamischen Eigenschaften der Systeme ohne dauernde Änderungen.

Die einfachsten Systeme, die wir studieren können, sind diejenigen, deren Zustand vollständig durch die absolute Temperatur T und eine einzige normale[2]) Veränderliche x bestimmt ist. Auf das Studium solcher Systeme hat sich die klassische Thermodynamik lange Zeit beschränkt, und es wird angebracht sein, mit der Theorie der dauernden Änderungen solcher Systeme unsere Auseinandersetzung zu beginnen.

Zunächst wollen wir an die Eigenschaften eines solchen Systems erinnern, das allen den Bedingungen genügt, welche die Anwendung der klassischen Thermodynamik gestatten.

Sei X die äussere Bedingung, der das System unterworfen ist; bei einer beliebigen Änderung des Systems hat die geleistete äussere Ar-

---

[1]) Übersetzt von G. Bredig.

[2]) Über die Bedeutung dieses Ausdruckes vergl. P. Duhem: *Commentaire aux principes de la Thermodynamique.* 3e partie (Journ. de Mathematiques pures et appliquées. 4e Série. Bd. X. S. 214. 1894). Wenn der Zustand eines Systems durch die an irgend einem Thermometer abgelesene Temperatur ϑ und n andere Veränderliche $\alpha, \beta, \ldots\ldots, \lambda$ bestimmt ist, kann man die äussere Arbeit, welche während einer unendlich kleinen Veränderung dieses Systems geleistet wird, in der Form

$$d\tau = A d\alpha + B d\beta + \cdots\cdots + L d\lambda + \Theta d\vartheta$$

schreiben. Man nimmt in der Thermodynamik an, dass man die Veränderlichen $\alpha, \beta, \ldots\ldots, \gamma$ immer so wählen kann, dass man die Identität hat:

$$\Theta = 0.$$

Wenn die Veränderlichen $\alpha, \beta, \ldots\ldots, \lambda$ so gewählt sind, nennt man sie normale Veränderliche.

beit den Wert

$$d\tau = X dx.$$

Sei $\mathfrak{F}(x, T)$ das innere thermodynamische Potential des Systems, so sind die innere Energie $U(x, T)$ und die Entropie $S(x, T)$ an $\mathfrak{F}(x, T)$ durch die folgenden Formeln gebunden:

$$E\,U(x, T) = \mathfrak{F}(x, T) - T\,\frac{\partial \mathfrak{F}(x, T)}{\partial T} \tag{1}$$

$$E\,S(x, T) = -\frac{\partial \mathfrak{F}(x, T)}{\partial T} \tag{2}$$

worin E das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet.

Die Gleichgewichtsbedingung des Systems ist

$$X = \frac{\partial \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x}. \tag{3}$$

Seien (x, T, X) und $(x + dx, T + dT, X + dX)$ zwei unendlich nahe benachbarte Gleichgewichtszustände des Systems, so ist die elementare umkehrbare Änderung, welche diese beiden Gleichgewichtszustände verbindet, durch die Gleichung bestimmt:

$$dX = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2}\,dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x\,\partial T}\,dT. \tag{4}$$

Die Richtigkeit dieser verschiedenen Sätze setzt gewisse Einschränkungen voraus. Eine davon habe ich an anderer Stelle[1]) dargethan, dieselbe lautet:

Für die studierten Systeme ist jede reelle oder virtuelle Änderung, die aus einer stetigen Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen besteht, eine umkehrbare Änderung.

Diese Einschränkung, welcher die Gültigkeit der durch obige Gleichungen ausgedrückten Sätze und ihrer zahlreichen Folgerungen unterworfen ist, schliesst die Erscheinungen der magnetischen Hysteresis und eine Menge dauernder Änderungen von demselben Charakter wie die magnetische Hysteresis aus, d. h. diejenigen, bei welchen eine stetige Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen des Systems keine umkehrbare Änderung ist. Für solche Systeme sind die Gleichungen (1), (2), (3), (4) nicht mehr bindend; wenn manche von ihnen wieder aufgenommen werden dürfen, so wird dies infolge neuer Hypothesen geschehen: nur die Existenz der inneren Energie und die Gültigkeit des Satzes von der Erhaltung der Energie bleiben für alle Systeme richtig.

---

[1]) P. Duhem: *Commentaires aux principes de la Thermodynamique*. 2. partie Journal de Mathématiques pures et appliquées. 4e Série, tome IX, p. 305. 1893).

§ 2. Grundhypothese.

Denken wir uns nun ein System, dessen Gleichgewichtszustände sich in eine stetige Reihenfolge ordnen können, ohne eine umkehrbare Änderung zu bilden. Ein solches System hat eine innere Energie $U(x, T)$, aber die Existenz dieser inneren Energie ist alles, was uns die Thermodynamik über dieses System lehrt. Um weiter zu gehen, müssen wir Hypothesen machen.

Zuerst machen wir die folgende:

Es giebt eine Funktion $\mathfrak{F}(x, T)$, die wir noch das innere thermodynamische Potential des Systems nennen wollen, dessen innere Energie sich aus der Formel ableitet:

$$E\,U(x, T) = \mathfrak{F}(x, T) - T\frac{\partial \mathfrak{F}(x, T)}{\partial T}. \tag{1}$$

Eine reelle oder virtuelle elementare Änderung, welche aus einer Reihe von Gleichgewichtszuständen besteht und im allgemeinen nicht umkehrbar ist, unterliegt der Beziehung:

$$dX = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2}\,dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x \partial T}\,dT + f(x, T, X)\,|dx|\,. \tag{5}$$

In dieser Gleichung (5), welche die Gleichung (4) der klassischen Thermodynamik ersetzt, stellt $|dx|$ den absoluten Wert von dx vor; $f(x, T, X)$ ist eine eindeutige und stetige Funktion der drei Veränderlichen (x, T, X).

Diese Grundhypothese zeigt sofort den wesentlichen Charakter der hier zu studierenden Änderungen:

Im allgemeinen ist eine stetige Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen des Systems keine umkehrbare Änderung. Eine Ausnahme giebt es nur für den Fall, wo alle diese Gleichgewichtszustände veränderlichen Werten der Temperatur T, aber einem und demselben Werte der Veränderlichen X entsprechen. Wir werden uns genauer davon Rechenschaft geben, indem wir nacheinander die isothermen Änderungen und die Änderungen unter konstanter äusserer Bedingung studieren.

§ 3. Isotherme Änderungen. — Isotherme Verschiebung des Gleichgewichts.

Bei konstanter Temperatur wird die Gleichung (5) zu

$$dX = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2}\,dx + f(x, X, T)\,|dx|\,. \tag{6}$$

Sie definiert eine elementare **isotherme Änderung.** Wir wollen zwei rechtwinklige Koordinatenaxen OX, Ox wählen (Fig. 1).

Ändern wir x bei immer zunehmenden Werten, so haben wir

$$dx = |dx|,$$

und die Beziehung zwischen x und X wird durch eine der Linien AB dargestellt, deren Familie durch die Differentialgleichung

$$\frac{dX}{dx} = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} + f(x, T, X) \tag{7}$$

definiert ist.

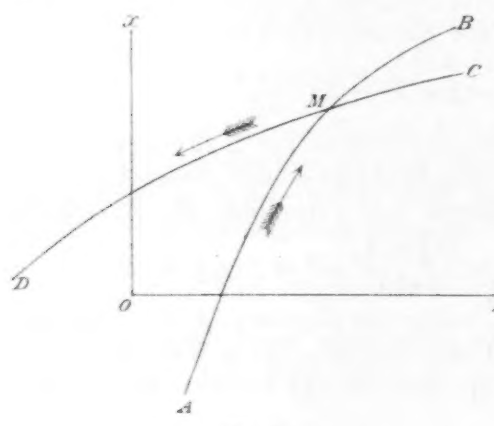


Fig. 1.

Diese Gleichung definiert die Familie der **aufsteigenden Isothermen.** Eine solche Linie stellt eine realisierbare Änderung nur insofern dar, als man sie im Sinne wachsender Werte der Veränderlichen x verfolgt; sie im entgegengesetzten Sinne zu verfolgen, ist eine geometrische Operation, welche keine physikalische Bedeutung hat.

Nehmen wir dagegen an, dass man x bei immer abnehmenden Werten ändert; man hat alsdann

$$dx = -|dx|,$$

und die Beziehung zwischen x und X wird dargestellt werden durch eine der Linien CD aus derjenigen Familie, welche durch die Differentialgleichung:

$$\frac{dX}{dx} = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} - f(x, T, X) \tag{8}$$

definiert ist.

Diese Gleichung definiert die Familie der **absteigenden Isothermen.**

Eine absteigende Isotherme stellt eine realisierbare Änderung nur insofern dar, als man sie im Sinne abnehmender Werte der Veränderlichen x verfolgt; sie im Sinne wachsender Werte der Veränderlichen x zu verfolgen, ist eine Operation ohne physikalische Bedeutung.

Wir nehmen an, dass durch jeden Punkt M im zugänglichen Gebiete der Ebene (X, x) nur eine einzige aufstei-

gende Isotherme und nur eine einzige absteigende hindurchgeht.

Die experimentelle Untersuchung wird im allgemeinen gestatten, die aufsteigenden und absteigenden Isothermen zu zeichnen; hat man dieselben einmal entworfen, so wird man unmittelbar eine Kontrolle der obigen Hypothese finden können.

$M(X, x)$ sei ein Punkt der Ebene, in demselben seien α der Winkelkoëffizient der Tangente an die aufsteigende Isotherme und β der Winkelkoëffizient der Tangente an die absteigende Isotherme, wir haben dann infolge der Gleichungen (7) und (8):

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} + f(x, T, X),$$

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} - f(x, T, X)$$

und folglich
$$\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} = 2\,\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2}.$$

Die Summe $\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta}\right)$ muss denselben Wert in allen Punkten einer Parallele zu OX haben.

Das Gesetz der isothermen Verschiebung des Gleichgewichts wird auf dem Gebiete der klassischen Thermodynamik aus der Hypothese abgeleitet, dass das System in stabilem Gleichgewichte ist, aus einer Hypothese, welche an die Folgerungen des Prinzipes von Carnot-Clausius geknüpft ist.

Da dieses letztere Prinzip nicht für die hier zu untersuchenden Systeme aufgestellt ist, will ich dieselben mit Hilfe einer **neuen Hypothese** dem Gesetze von der isothermen Verschiebung des Gleichgewichtes unterordnen. Dieses Gesetz sprechen wir folgendermassen aus:

Die Komponenten dx, dX einer elementaren realisierbaren Änderung, welche sich bei konstanter Temperatur T vollzieht, haben immer dasselbe Vorzeichen:

$$dX \,.\, dx > 0. \tag{9}$$

Diese Ungleichung, verbunden mit Gleichung (6), zeigt, dass man die beiden Ungleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} + f(x, T, X) > 0 \\ \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} - f(x, T, X) > 0 \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

haben muss und folglich auch die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} > 0. \tag{11}$$

Ausserdem findet diese Ungleichung (9) folgenden geometrischen Ausdruck:

Alle aufsteigenden Isothermen steigen von links nach rechts auf.

Alle absteigenden Isothermen senken sich von rechts nach links.

§ 4. Isobare Änderungen. — Verschiebung des Gleichgewichts durch Änderung der Temperatur.

Halten wir den Wert X der äusseren Bedingung unveränderlich, so wird aus Gleichung (5)

$$0 = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x \partial T} dT + f(x, T, X) \mid dx \mid. \tag{12}$$

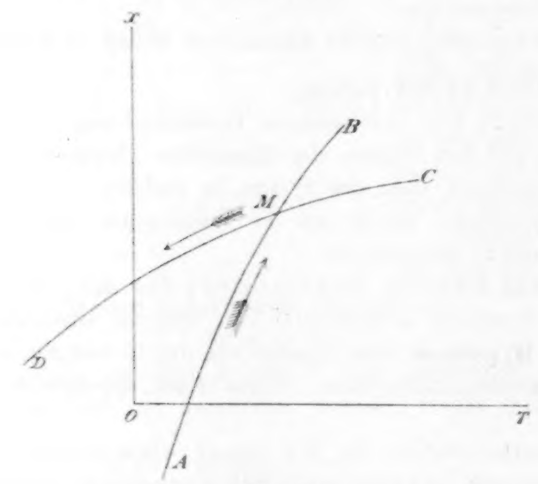


Fig. 2.

Diese Gleichung definiert eine elementare isobare Änderung. Wir nehmen zwei rechtwinklige Koordinatenaxen OT, Ox (Fig. 2). Lässt man x sich mit immer wachsenden Werten ändern, so hat man

$$dx = \mid dx \mid,$$

und die Beziehung zwischen T und x wird durch die Gleichung

$$\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} + f(x, T, X)\right] dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x \partial T} dT = 0 \tag{13}$$

ausgedrückt.

Diese Gleichung definiert die Familie der aufsteigenden Isobaren AB.

Lässt man dagegen x sich mit immer abnehmenden Werten ändern, so ist
$$dx = -|dx|,$$
und die Beziehung zwischen T und x wird durch die Gleichung
$$\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x^2} - f(x,T,X)\right] dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x \partial T}\, dT = 0. \tag{14}$$

Diese Gleichung definiert die Familie der absteigenden Isobaren CD.

Wir nehmen an, dass durch jeden zugänglichen Punkt $M(T,x)$ nur eine einzige aufsteigende Isobare und nur eine einzige absteigende Isobare hindurchgeht.

Wir denken uns eine virtuelle Änderung, bei welcher die Veränderliche x um dx wächst, während die Temperatur T und die äussere Bedingung X unveränderlich bleiben. Das System absorbiert eine Wärmemenge $\lambda(x,T,X)dx$, und man hat
$$E\lambda(x,T,X) = E\frac{\partial U(x,T)}{\partial x} - X, \tag{15}$$
oder zufolge Gleichung (1)
$$E\lambda(x,T,X) = \frac{\partial \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x} - T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x \partial T} - X. \tag{16}$$

In der klassischen Thermodynamik wird das Gesetz der Verschiebung des Gleichgewichts durch Temperaturveränderung aus der Hypothese abgeleitet, dass das Gleichgewicht des Systems stabil ist, aus einer Hypothese, welche an das Gesetz von Carnot-Clausius geknüpft ist. Für die hier zu studierenden Systeme nehmen wir dasselbe als **Hypothese** an und sprechen es folgendermassen aus:

Wenn dT, dx die Komponenten einer elementaren realisierbaren Änderung sind, bei welcher die äussere Wirkung X einen unveränderlichen Wert behält, so hat das Produkt $\lambda(x,T,X)dx$ dasselbe Vorzeichen wie dT.
$$\lambda(x,T,X)\frac{dx}{dT} > 0. \tag{17}$$

Dieser Ausdruck ist folgenden geometrischen Sätzen gleichwertig:

Wenn $\lambda(x,T,X)$ positiv ist, so steigen die aufsteigenden Isobaren von links nach rechts an, die absteigenden Isobaren senken sich von links nach rechts.

Wenn $\lambda(x,T,X)$ negativ ist, so steigen die aufsteigenden

Isobaren von rechts nach links an, die absteigenden Isobaren senken sich von rechts nach links.

Zufolge der Gleichung (12) ist die Ungleichung (17) den folgenden Ungleichungen gleichwertig:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\lambda(x,T,X)\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x \partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x^2} + f(x,T,X)} < 0, \\ \frac{\lambda(x,T,X)\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x \partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x^2} - f(x,T,X)} < 0. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Infolge der Ungleichungen (10) ist es für die Gültigkeit dieser Ungleichungen (18) notwendig und zureichend, dass man die Ungleichung

$$\lambda(x,T,X)\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x \partial T} < 0 \tag{19}$$

hat.

§ 5. Geschlossene Kreisprozesse. — Natürliche Zustandsfläche.

Eine ausführbare Änderung werden wir dann einen geschlossenen Kreisprozess nennen, wenn die drei Grössen x, T, X nach Ablauf dieser Änderung bezüglich ihre früheren Werte wiedererlangen. Wenn man drei rechtwinklige Koordinatenaxen OX, OT, Ox wählt (Figur 3), so wird ein Kreisprozess durch eine in sich geschlossene Linie dargestellt.

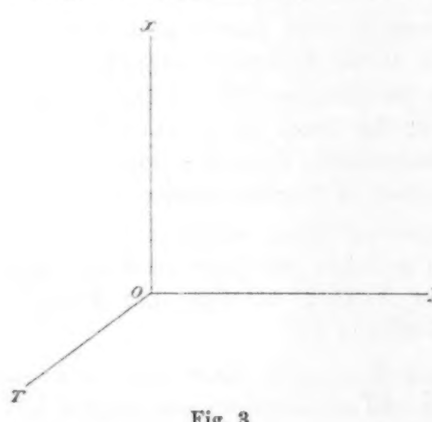


Fig. 3.

Jede ausführbare Änderung wird durch Gleichung (5) beherrscht. Damit diese Gleichung eine einzige analytische Linie darstellt, ist es notwendig und zureichend, dass die eine der folgenden drei Bedingungen erfüllt sei:

1. Die Grösse x bleibt während der ganzen Dauer der Änderung unveränderlich.

2. Die Grösse x wächst während der ganzen Dauer der Änderung.

3. Die Grösse x nimmt während der ganzen Dauer der Änderung ab.

Es ist daher klar, dass man keinen geschlossenen Kreisprozess finden könnte, welcher im Raume (X, T, x) durch eine einzige analytische Linie dargestellt wird. Es ist aber möglich, dass man einen Kreisprozess finden könnte, der durch zwei oder mehrere verschiedene analytische Linien dargestellt wird. Wir wollen die Existenz eines solchen Kreisprozesses annehmen und zusehen, welche Folgerungen man daraus ableiten kann.

Für irgend eine endliche Änderung integriert ergiebt die Gleichung (5)

$$X_1 - X_0 = \frac{\partial \mathfrak{F}(x_1, T_1)}{\partial x_1} - \frac{\partial \mathfrak{F}(x_0, T_0)}{\partial x_0} + \sum f(x, T, X)\,|dx|. \quad (20)$$

Für einen geschlossenen Kreisprozess wird die Gleichung

$$\Sigma f(x, T, X)\,|dx| = 0, \quad (21)$$

welche so eine notwendige Bedingung dafür ist, dass der Kreisprozess geschlossen sei.

Damit eine Änderung ein geschlossener Kreisprozess sei, ist es umgekehrt hinreichend, wenn man die Gleichung (21) und die Gleichungen:

$$X_1 = X_0, \qquad T_1 = T_0 \qquad \text{hat.}$$

Alsdann giebt Gleichung (20) in der That:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}(x_1, T_0)}{\partial x_1} = \frac{\partial \mathfrak{F}(x_0, T_0)}{\partial x_0}.$$

Wegen der Ungleichung (11) verlangt diese Gleichung auch, dass

$$x_1 = x_0,$$

das heisst, dass die betrachtete Änderung einen Kreisprozess bilde.

Die Gleichung (21) würde nicht gelten können, wenn $f(x, T, X)$ längs der ganzen Linie, welche die Änderung darstellt, denselben Wert behielte; da andrerseits $f(x, T, X)$ nach unserer Hypothese eine stetige Veränderliche ist, so kann sie nur beim Durchgang durch 0 ihr Zeichen wechseln, wir können also folgenden Satz aussprechen:

Die Linie, welche einen geschlossenen Kreisprozess darstellt, schneidet die Fläche der Gleichung

$$f(x, T, X) = 0 \quad (22)$$

notwendigerweise in einer Anzahl von Doppelpunkten und mindestens in zwei Punkten.

Diese Fläche wollen wir die natürliche Zustandsfläche des Systems nennen.

Die natürlichen Zustände eines Systems besitzen eine charakteristische Eigenschaft:

Denken wir uns ein System in einem Anfangszustand (x_0, T, X). Der Temperatur T und der äusseren Wirkung X erteilen wir sehr kleine Änderungen, welche sie wieder auf ihren Anfangswert zurückführen; x_1 sei der Endwert von x_0, x_1 unterscheide sich sehr wenig von x_0: so erlaubt uns die Gleichung (20) unter Vernachlässigung der unendlich kleinen Grössen höherer Ordnung zu schreiben:

$$x_1 - x_0 = -\frac{f(x, T, X)}{\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2}} \sum |\, dx \,| \,. \tag{23}$$

Diese Gleichung zeigt, dass $(x_1 - x_0)$ im allgemeinen von derselben Grössenordnung ist wie $\Sigma \,|\, dx \,|$.

Wenn man also die Temperatur und die äussere Wirkung kleinen Änderungen unterwirft, welche sie auf ihre zugehörigen Anfangswerte zurückführt, so erfährt die normale Veränderliche eine dauernde Veränderung von derselben Grössenordnung wie die Summe der absoluten Werte der von ihr durchlaufenen Änderungen.

Dieses Theorem verliert aber seine Gültigkeit, wenn der Anfangszustand ein natürlicher Zustand ist; in diesem Falle ist $f(x, T, X)$ gleich 0, und man kann den folgenden Satz aussprechen:

Ist der Anfangszustand des Systems ein natürlicher Zustand, so ist die dauernde Änderung der Veränderlichen x eine unendlich kleine Grösse höherer Ordnung als die Summe der absoluten Werte der von dieser Veränderlichen durchlaufenen Änderungen.

§ 6. Stabilität und Instabilität der natürlichen Zustände.

Wir wollen die Gleichung (22) auf einen Anfangszustand anwenden, welcher nicht in der natürlichen Zustandsfläche liegt. $f(x, T, X)$ ist dann von 0 um eine endliche Grösse verschieden und hat ein wohlbestimmtes Vorzeichen, die Gleichung (22) gestattet uns in Verbindung mit der Ungleichung (11) den folgenden Satz auszusprechen:

Die von der Veränderlichen x durchlaufene dauernde Änderung hat immer ein entgegengesetztes Vorzeichen wie $f(x, T, X)$.

Diese Bemerkung ist der Ausgangspunkt der in diesem Paragraphen zu gebenden Betrachtungen:

Um unsere Erörterung zu vereinfachen, nehmen wir an, dass eine Parallele zu $0x$ die natürliche Zustandsfläche in einem

einzigen Punkte schneidet, und wir werden die studierten Systeme in zwei Arten einteilen:

Systeme der ersten Art: Die Funktion $f(x, T, X)$ ist negativ unterhalb der natürlichen Zustandsfläche und positiv oberhalb dieser Fläche.

Systeme der zweiten Art: Die Funktion $f(x, T, X)$ ist positiv unterhalb der natürlichen Zustandsfläche und negativ oberhalb dieser Fläche.

Offenbar kann man diese Charakteristik durch die folgende ersetzen:

Systeme der ersten Art: In jedem Punkte der natürlichen Zustandsfläche hat man:

$$\frac{\partial f(x, T, X)}{\partial x} > 0. \tag{24}$$

Systeme der zweiten Art: In jedem Punkte der natürlichen Zustandsfläche hat man:

$$\frac{\partial f(x, T, X)}{\partial x} < 0. \tag{25}$$

Der im Beginn dieses Paragraphen ausgesprochene Satz kann also die folgende Form annehmen:

Unterwirft man die Temperatur und die äussere Wirkung kleinen Veränderungen, welche dieselben auf ihren zugehörigen Anfangswert wieder zurückführen, so erfährt das System eine dauernde Änderung, welche es der natürlichen Zustandsfläche annähert, wenn das System der ersten Art angehört, welche es dagegen von der natürlichen Zustandsfläche entfernt, wenn das System zur zweiten Art gehört.

Der Sinn der dauernden Änderungen zeigt den Gegensatz zwischen den beiden hier zu unterscheidenden Systemarten.

Diese Unterscheidung prägt sich noch besser in den weiter unten zu entwickelnden Theoremen aus, die nur eine andere Seite des obigen Theorems bilden.

Nehmen wir an, dass die äussere Wirkung, der das System unterworfen ist, innerhalb sehr kleiner Grössen um einen festen Wert X_0 herum schwanke, während die Temperatur des Systems kleine Änderungen um einen festen Temperaturwert T_0 herum erleide. Diese Änderungen mögen so langsam sein, dass das System beständig im Gleichgewicht ist. Wir werden für jedes Element der Änderung folgende Gleichung schreiben können:

$$dX = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x \partial T} dT + f(x, T, X) \, | dx | . \tag{5}$$

Wir wollen die beiden Glieder dieser Gleichung integrieren. Unter der Annahme, dass die Anzahl der Schwankungen der Temperatur und der äusseren Bedingung sehr gross ist, so dass

$$\Sigma \mid dx \mid$$

einen endlichen Wert hat, und unter Vernachlässigung der unendlich kleinen Grössen haben wir dann:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}(x_1, T_0)}{\partial x_1} - \frac{\partial \mathfrak{F}(x_0, T_0)}{\partial x_0} + \Sigma f(x, T_0, X_0) \mid dx \mid = 0, \qquad (26)$$

wo x_0 der Anfangswert und x_1 der Endwert von x ist.

Wir wollen nun die Folgerungen betrachten, welche diese Gleichung (26) für die beiden Systemarten mit sich bringt:

Systeme der ersten Art. Zu allererst sei der Anfangszustand kein natürlicher Zustand: Wenn die betrachtete Änderung die natürliche Zustandsfläche erreichen soll, werden wir nur den dieser Berührung vorangehenden Teil dieser Umwandlung betrachten.

Infolge dieser Übereinkunft wird $f(x, T_0, X_0)$ längs der ganzen Linie, welche diese Änderung darstellt, ein konstantes Vorzeichen haben, dasselbe wird positiv sein, wenn der Punkt (x_0, T_0, X_0) oberhalb der natürlichen Zustandsfläche liegt, dagegen negativ, wenn der Punkt (x_0, T_0, X_0) unterhalb der natürlichen Zustandsfläche liegt. Nach der Ungleichung (11) ist $\frac{\partial \mathfrak{F}(x, T_0, X_0)}{\partial x}$ eine wachsende Funktion von x. Daher zeigt Gleichung (26), dass $(x_1 - x_0)$ negativ ist, wenn der Punkt (x_0, T_0, X_0) oberhalb der natürlichen Zustandsfläche liegt, und positiv ist, wenn der Punkt (x_0, T_0, X_0) unterhalb dieser Fläche liegt. Dies führt zu folgendem Satze:

Gegeben sei ein System der ersten Art in einem Zustande (x_0, T_0, X_0), der kein natürlicher Zustand sein soll. Man lasse die äussere Bedingung X innerhalb kleiner Grössen um den Wert X_0 schwanken und die Temperatur T innerhalb kleiner Grössen um den Wert T_0. Nach einer grossen Anzahl von Schwankungen wird sich der Zustand des Systems dem natürlichen Zustand (ξ, X_0, T_0) genähert haben, welcher der Temperatur T_0 und der äusseren Bedingung X_0 entspricht.

Es sei zum Beispiel x_0 kleiner als ξ. Man wird dem x_1 keinen oberen Grenzwert, der kleiner als ξ wäre, zuerteilen können. Nehmen wir in der That an, dass x_1 niemals grösser werden kann als ein gewisser Grenzwert χ, der selbst niedriger als ξ ist. Die Differenz

$$\frac{\partial \mathfrak{F}(x_1, T_0)}{\partial x_1} - \frac{\partial \mathfrak{F}(x_0, T_0)}{\partial x_0}$$

würde die endliche Grösse

$$\frac{\partial \mathfrak{f}(\chi, T_0)}{\partial \chi} - \frac{\partial \mathfrak{f}(x_0, T_0)}{\partial x_0}$$

nicht überschreiten können. Andererseits gestattet die Grösse $|f(x, T_0, X_0)|$, wenn man x sich von x_0 bis χ ändern lässt, einen unteren sicherlich von 0 verschiedenen Grenzwert, welchen wir mit φ bezeichnen wollen.

Die Grösse $\Sigma f(x, T_0, X_0)\,|dx|$ ist eine negative Grösse, deren absoluter Wert sicher $\varphi \Sigma |dx|$ überschreiten würde. Indem man die Anzahl der sehr kleinen dem System erteilten Schwankungen unbegrenzt wachsen liesse, könnte man also diese letztere Grösse dazu bringen, jede beliebige Grenze zu überschreiten. Es würde also notwendig ein Moment eintreten, wo die Gleichung (26) nicht mehr erfüllt wäre.

Die Grösse x_1 kann keinen andern oberen Grenzwert annehmen als ξ, und wir können den vorangehenden Satz in folgender Weise vervollständigen:

Wenn die Anzahl der Schwankungen, denen das System unterworfen ist, unbegrenzt wächst, so geht der Zustand (x, T_0, X_0) des Systems in den natürlichen Zustand (ξ, T_0, X_0) über, welcher der Temperatur T_0 und der äusseren Bedingung X_0 entspricht.

Denken wir uns jetzt ein System im Anfangszustand (x_0, T_0, X_0) gegeben, welcher dem natürlichen Zustand (ξ, T_0, X_0) unendlich nahe liege. Wir wollen annehmen, dass die äussere Bedingung X und die Temperatur T unendlich viele unendlich kleine Schwankungen erfahren, und nachsehen, ob die Veränderliche x sich von ξ um eine endliche Grösse entfernen kann. Dies ist offenbar unmöglich, denn sobald x von ξ um eine noch so kleine endliche Grösse verschieden wäre, könnte man den vorangehenden Gedankengang wiederholen und zeigen, dass sich x dem ξ nur nähern kann. Man kann also den folgenden Satz aussprechen:

Wenn ein System erster Art in einem natürlichen Zustande (ξ, T_0, X_0) gegeben ist, und wenn die äussere Bedingung X und die Temperatur T innerhalb sehr kleiner Grössen um die Werte X_0, T_0 herumschwanken, so schwankt der Wert x innerhalb sehr kleiner Grössen um den Wert ξ herum.

Diese verschiedenen Theoreme lassen sich in folgenden Ausdruck zusammenfassen:

Der natürliche Zustand $(\xi, T_0\, X_0)$ ist der Zustand **schliesslichen** Gleichgewichts für ein System erster Art, welches einer **physikalisch** konstanten äusseren Bedingung X_0 unter-

worfen ist und sich auf einer **physikalisch** konstanten Temperatur T_0 befindet.

Systeme der zweiten Art: Nehmen wir zunächst an, dass der Anfangszustand nicht ein natürlicher Zustand sei, so werden wir immer die Umwandlung begrenzen können, bevor die natürliche Zustandsfläche erreicht ist. Unter dieser Voraussetzung wird $f(x, T_0, X_0)$ längs der ganzen Linie, welche die Umwandlung darstellt, ein konstantes Vorzeichen haben, dasselbe wird negativ sein, wenn der Punkt (x_0, T_0, X_0) oberhalb der natürlichen Zustandsfläche liegt, dagegen positiv, wenn der Punkt (x_0, T_0, X_0) unterhalb der natürlichen Zustandsfläche liegt. Da nach Ungleichung (11) $\frac{\partial \mathfrak{F}(x, T_0)}{\partial x}$ eine wachsende Funktion x ist, so zeigt die Gleichung (26), dass $(x_1 - x_0)$ positiv ist, wenn der Punkt (x_0, T_0, X_0) oberhalb der natürlichen Zustandsfläche liegt, dagegen negativ, wenn der Punkt (x_0, T_0, X_0) unterhalb derselben sich befindet. Dies führt zu folgendem Ausspruch:

Gegeben sei ein System zweiter Art in einem Zustande (x_0, T_0, X_0), welcher kein natürlicher Zustand sein soll. Man lasse die äussere Wirkung X um den konstanten Wert X_0 herum und die Temperatur um den konstanten Wert T_0 herumschwanken: nach einer grossen Anzahl von Schwankungen wird sich der Zustand des Systems von dem natürlichen Zustande (ξ, T_0, X_0), welcher der Temperatur T_0 und der äusseren Bedingung X_0 entspricht, entfernt haben.

Nehmen wir zum Beispiel x_0 grösser als ξ an. Es ist im Gebiete der zugänglichen x-Werte unmöglich, einen Grenzwert χ, der grösser als x_1 ist, festzulegen. In der That könnte die Differenz

$$\frac{\partial \mathfrak{F}(x_1, T_0)}{\partial x_1} - \frac{\partial \mathfrak{F}(x_0, T_0)}{\partial x_0}$$

die endliche Grösse

$$\frac{\partial \mathfrak{F}(\chi, T_0)}{\partial \chi} - \frac{\partial \mathfrak{F}(x_0\, T_0)}{\partial x_0}$$

nicht übersteigen, weil man die Ungleichung $\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} > 0$ (11) hat. Wenn wir andrerseits mit φ die untere sicherlich von 0 verschiedene Grenze der Werte bezeichnen, welche die Grösse $f(x, T_0 X_0)$ erhält bei Änderung des x von x_0 bis χ, so wäre die Grösse $\Sigma f(x, T_0 X_0) \mid dx \mid$ ein negativer Wert, der absolut genommen sicherlich $\varphi \Sigma \mid dx \mid$ überschreiten würde. Man kann nun durch Vermehrung der Anzahl der Schwankungen diese letztere Grösse dazu bringen, jeden beliebigen Grenzwert zu überschreiten; man könnte also diese Anzahl von Schwan-

kungen so gross machen, dass die Gleichung (26) ungültig wird. x_1 kann also im Gebiete der zugänglichen x-Werte keinen höheren Grenzwert zulassen. Wir können also dem vorangehenden Ausspruche den folgenden Satz hinzufügen:

Wenn die Anzahl der Schwankungen, denen das System unterworfen ist, unbegrenzt wächst, entfernt sich der Zustand (x, T_0, X_0) des Systems vom natürlichen Zustand, und zwar bis zu den Grenzen der zugänglichen x-Werte.

Angenommen nun, der Anfangszustand sei ein natürlicher Zustand. Wenn man jetzt die äussere Bedingung und die Temperatur um einen kleinen Betrag ändert, so wird sich das System um irgend einen kleinen Betrag von der natürlichen Zustandsfläche und zwar in einem gewissen Sinne entfernen. Ist nun diese erste Umwandlung einmal bewirkt, so werden die Schwankungen der Temperatur und der äusseren Bedingung es mehr und mehr in demselben Sinne davon entfernen.

Kurz: Für ein System der zweiten Art, welches einer **physikalisch** konstanten äusseren Bedingung unterworfen ist und auf eine **physikalisch** konstante Temperatur gebracht ist, ist der natürliche Zustand ein **instabiler** Gleichgewichtszustand; dieses System wandelt sich **vollständig** um.

Die Systeme, welche wir studieren, scheinen also fähig zu sein, mit der Zeit freiwillige Umwandlungen zu zeigen, obwohl die Temperatur und die äussere Bedingung unveränderlich gehalten worden sind.

In Wirklichkeit wäre es vergeblich, das Gesetz zu suchen, welches die Geschwindigkeit einer solchen Umwandlung mit den Eigenschaften des Systems verknüpft. Die Zeit tritt nicht direkt bei der Entstehung einer solchen Umwandlung auf, sie spielt nur indirekt eine Rolle in den kleinen Änderungen der äusseren Wirkung und der Temperatur, welche selbst durch die besten Reguliervorrichtungen nicht ausgeschlossen werden können: Je zahlreicher und ausgedehnter in einer gegebenen Zeit diese Änderungen sind, um so grösser ist die scheinbar freiwillige Umwandlung, welche das System während dieser Zeit erleidet.

§ 7. Anwendung der vorangehenden Betrachtungen auf die isothermen Umwandlungen.

Nehmen wir an, dass alle die studierten Umwandlungen bei einer und derselben Temperatur T vollzogen werden. Diese Umwandlungen werden alle durch Linien in ein und derselben zu XOx parallelen Ebene dargestellt.

Diese Ebene schneidet die natürliche Zustandsfläche in einer gewissen Linie, deren Gleichung man erhält durch Einsetzen des betreffenden Wertes für T in die Gleichung

$$f(x, T, X) = 0. \tag{22}$$

Diese Linie ist eine natürliche Zustandsisotherme. In einem gegebenen Punkte sei α der Winkelkoëffizient der Tangente an die aufsteigende Isotherme und β der Winkelkoëffizient der Tangente an die absteigende Isotherme. Man hat zufolge Gleichung (7) und (8)

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\alpha} &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} + f(x, T, X) \\ \frac{1}{\beta} &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} - f(x, T, X) \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Aus Gleichung (22) folgt also

$$\alpha = \beta$$

Durch jeden Punkt der natürlichen Zustandsisotherme geht eine aufsteigende und eine absteigende Isotherme, welche Tangenten zu einander sind.

Systeme der ersten Art: Unterhalb der natürlichen Zustandsisotherme hat man $\quad f(x, T, X) < 0$

und nach den Gleichungen (27)

$$\alpha > \beta.$$

Oberhalb der natürlichen Zustandsisotherme hat man

$$f(x, T, X) > 0$$

und folglich nach den Gleichungen (27)

$$\alpha < \beta.$$

Sei N (Fig. 4) ein Punkt der natürlichen Zustandsisotherme, seien M, M' zwei Punkte mit derselben Abscisse wie der Punkt N, und zwar der eine M unterhalb des Punktes N, der andere M' oberhalb des Punktes N. In diesen Punkten sind die aufsteigende und die absteigende Isotherme so gelegen, wie es die Figur angiebt.

Systeme der zweiten Art: Unterhalb der natürlichen Zustandsisotherme hat man

$$f(x, T, X) > 0$$

und folglich nach den Gleichungen (27)

$$\alpha < \beta.$$

Oberhalb der natürlichen Zustandsisotherme hat man

$$f(x, T, X) < 0$$

und folglich nach den Gleichungen (27)

$$\alpha > \beta.$$

Es seien N (Fig. 5) ein Punkt der natürlichen Zustandsisotherme, M und M' zwei Punkte mit derselben Abscisse wie der Punkt N, der eine M liege unterhalb des Punktes N, der andere M' oberhalb:

Durch jeden dieser Punkte geht eine aufsteigende und eine absteigende Isotherme, deren Lage durch die Figur angegeben wird.

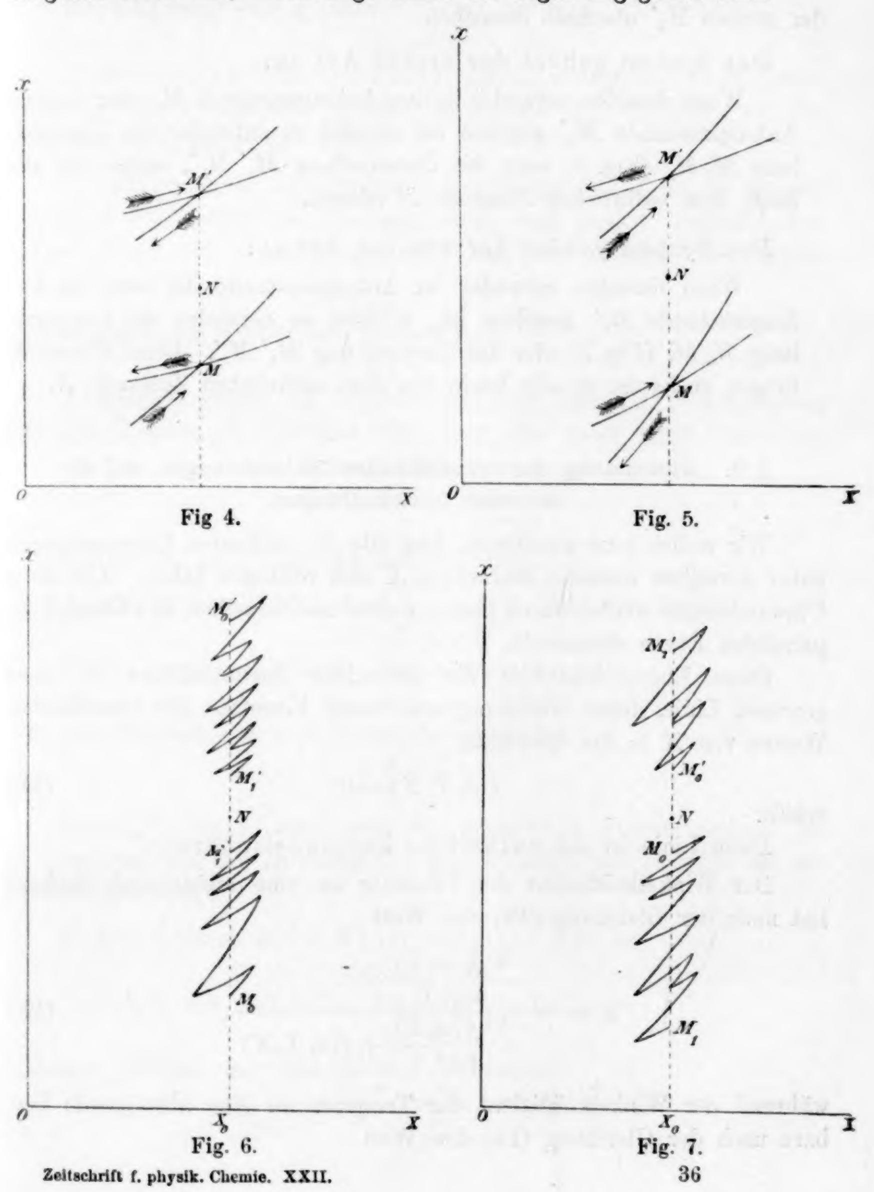


Fig 4. Fig. 5.

Fig. 6. Fig. 7.

Gegeben sei ein System bei konstanter Temperatur T unter einer äusseren Bedingung X, welche innerhalb kleiner Beträge um einen konstanten Wert X_0 schwankt. N sei der Punkt mit der Abscisse X_0 auf der natürlichen Zustandsisotherme. M_0 und M_0' seien zwei Punkte mit der Abscisse X_0, der eine davon, M_0, unterhalb des Punktes N, der andere M_0' oberhalb desselben.

Das System gehört der ersten Art an:

Wenn dasselbe entweder in dem Anfangszustande M_0 oder in dem Anfangszustande M_0' gegeben ist, erleidet es entweder die Umwandlung $M_0 M_1$ (Fig. 6) oder die Umwandlung $M_0' M_1'$, welche es alle beide dem natürlichen Zustande N nähern.

Das System gehört der zweiten Art an:

Wenn dasselbe entweder im Anfangszustande M_0 oder im Anfangszustande M_0' gegeben ist, erleidet es entweder die Umwandlung $M_0 M_1$ (Fig. 7) oder die Umwandlung $M_0' M_1'$. Diese Umwandlungen entfernen es alle beide von dem natürlichen Zustande N.

§ 8. Anwendung der vorstehenden Betrachtungen auf die isobaren Umwandlungen.

Wir wollen jetzt annehmen, dass alle die studierten Umwandlungen unter derselben äusseren Bedingung X sich vollzogen haben. Alle diese Umwandlungen werden durch Linien in einer und derselben, zur Ebene TOx parallelen Ebene dargestellt.

Diese Ebene schneidet die natürliche Zustandsfläche in einer gewissen Linie, deren Gleichung man durch Einsetzen des betreffenden Wertes von X in die Gleichung

$$f(x, T, X) = 0 \tag{22}$$

erhält.

Diese Linie ist die natürliche Zustandsisobare.

Der Winkelkoëffizient der Tangente an eine aufsteigende Isobare hat nach der Gleichung (13) den Wert

$$a = -\frac{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x \partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} + f(x, T, X)}, \tag{28}$$

während der Winkelkoëffizient der Tangente an eine absteigende Isobare nach der Gleichung (14) den Wert

$$\beta = -\frac{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x \partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} - f(x, T, X)} \tag{29}$$

hat.

Die Gleichung (22) giebt

$$\alpha = \beta.$$

Durch jeden Punkt der natürlichen Zustandsisobare gehen also eine aufsteigende Isobare und eine absteigende, welche Tangenten aneinander sind.

1. Systeme der ersten Art: Die Grösse $f(x, T, X)$ ist negativ unterhalb der natürlichen Zustandsisobare und positiv oberhalb derselben. Nach den Ungleichungen (10) hat man unterhalb der natürlichen Zustandslinie

$$|\alpha| > |\beta|$$

und oberhalb der natürlichen Zustandslinie

$$|\alpha| < |\beta|.$$

Andrerseits zeigen die Ungleichungen (10) und (19) in Verbindung mit den Gleichungen (28) und (29), dass man unter allen Umständen

$$\lambda(x, T, X)\alpha > 0$$

$$\lambda(x, T, X)\beta > 0$$

hat.

Daher sind zwei Fälle zu unterscheiden:

A. Die Grösse $\lambda(x, T, X)$ ist positiv. Man hat dann

$$\alpha > 0, \ \beta > 0.$$

Unterhalb der natürlichen Zustandslinie hat man

$$\alpha > \beta,$$

während oberhalb der natürlichen Zustandslinie

$$\alpha < \beta$$

ist.

Wenn N (Fig. 8) ein Punkt der natürlichen Zustandsisobare ist, so schneiden sich die aufsteigenden und absteigenden Isobaren so, wie es die Figur zeigt.

B. Die Grösse $\lambda(x, T, X)$ ist negativ. Man hat dann

$$\alpha < 0, \ \beta < 0.$$

Unterhalb der natürlichen Zustandslinie hat man

$$\alpha < \beta,$$

während oberhalb der natürlichen Zustandslinie

$$\alpha > \beta$$

ist.

Wenn N (Fig. 9) ein Punkt der natürlichen Zustandsisobare ist, so schneiden sich die aufsteigenden und absteigenden Isobaren so, wie es die Figur zeigt.

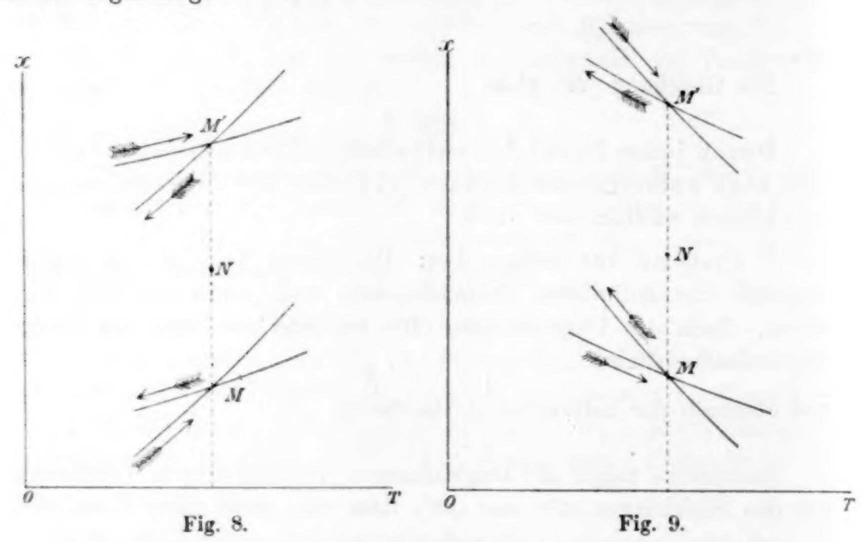


Fig. 8. Fig. 9.

2. Systeme der zweiten Art: Die Grösse $f(x, T, X)$ ist unterhalb der natürlichen Zustandsisobare positiv und oberhalb derselben negativ. Nach den Ungleichungen (10) hat man unterhalb der natürlichen Zustandslinie

$$|\alpha| < |\beta|$$

und oberhalb derselben

$$|\alpha| > |\beta|.$$

Andrerseits hat man noch

$$\lambda(x, T, X)\,\alpha > 0$$
$$\lambda(x, T, X)\,\beta > 0.$$

Daher sind zwei Fälle zu unterscheiden:

A. Die Grösse $\lambda(x, T, X)$ ist positiv. Man hat dann

$$\alpha > 0,\ \beta > 0.$$

Unterhalb der natürlichen Zustandslinie hat man

$$\alpha < \beta,$$

während man oberhalb der natürlichen Zustandslinie

$$\alpha > \beta$$

hat.

Wenn N (Fig. 10) ein Punkt der natürlichen Zustandsisobaren ist, schneiden sich die aufsteigenden und absteigenden Isobaren so, wie es die Figur anzeigt.

B. **Die Grösse** $\lambda(x, T, X)$ **ist negativ.** Man hat dann

$$\alpha < 0, \ \beta < 0.$$

Unterhalb der natürlichen Zustandslinie hat man

$$\alpha > \beta,$$

während man oberhalb dieser Linie

$$\alpha < \beta$$

hat. Wenn N (Fig. 11) ein Punkt der natürlichen Zustandsisobare ist, so schneiden sich die aufsteigenden und absteigenden Isobaren so, wie es die Figur anzeigt.

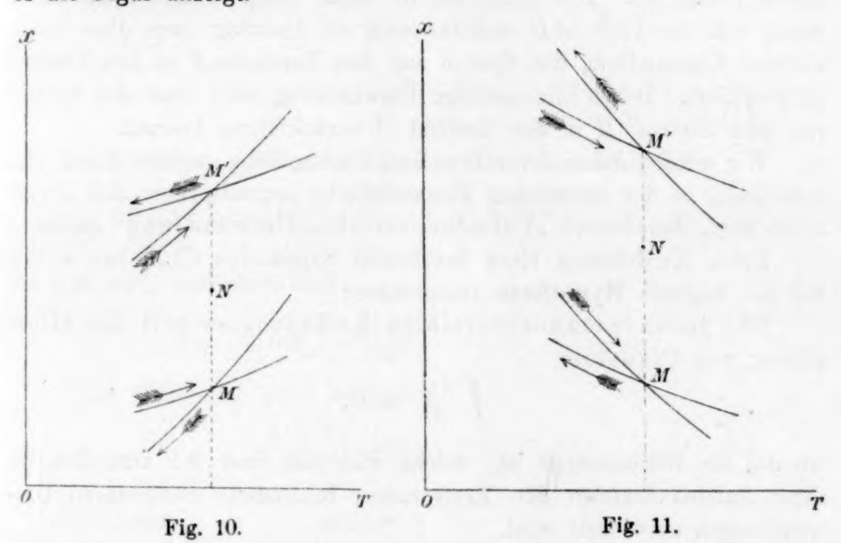


Fig. 10. Fig. 11.

Die soeben erhaltenen Ergebnisse machen es uns leicht, die Umwandlung eines Systems darzustellen, das einer konstanten äusseren Bedingung unterworfen und auf eine Temperatur gebracht ist, welche innerhalb sehr kleiner Grössen um einen konstanten Wert T_0 herum schwankt.

§ 9. Pseudoreversible Umwandlungen. Gleichung von Clausius.

Seien A und B zwei einander unendlich nahe benachbarte Punkte auf der natürlichen Zustandsfläche. Wir werden die **Hypothese** machen, dass man immer durch diese beiden Punkte einen unendlich kleinen Kreisprozess hindurchgehen lassen kann. Wenn also AB ein unendlich kleines lineares Segment auf der natürlichen Zustandsfläche ist, so wird man sich immer zwei realisierbare Umwandlungen denken können, welche durch einander unendlich nahe Linien ausgedrückt sind, von denen die eine das System vom Zustand A in

den Zustand B, die andere dagegen das System aus dem Zustand B zurück in den Zustand A führt.

Eine Linie von endlicher Länge in der natürlichen Zustandsfläche kann in unendlich kleine Segmente geteilt werden, und auf jedes davon kann man das eben gesagte anwenden. Es sei AB eine solche Linie. Man wird sich eine realisierbare Umwandlung denken können, welche durch eine aus unendlich vielen unendlich kleinen Segmenten gebildete Linie dargestellt wird. Die Segmente gehören verschiedenen analytischen Linien an. Die Linie sei in allen ihren Punkten unendlich wenig von der Linie AB entfernt und sei derartig, dass diese realisierbare Umwandlung das System aus dem Zustande A in den Zustand B überführt. Durch eine analoge Umwandlung wird man das System aus dem Zustand B in den Zustand A zurückführen können.

Wir werden daher der virtuellen Umwandlung, welche durch eine vollständig in der natürlichen Zustandsfläche liegende Linie AB dargestellt wird, den Namen „Pseudoreversible Umwandlung" geben.

Unter Ausdehnung eines berühmten Satzes von Clausius wollen wir die folgende **Hypothese** aussprechen:

Für jeden pseudoreversiblen Kreisprozess gilt die Gleichung von Clausius:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

wo dQ die Wärmemenge ist, welche während einer der virtuellen (in ihrer Aufeinanderfolge den Kreisprozess bildenden) elementaren Umwandlungen entwickelt wird.

§ 10. Folgerungen: Scheinbare Entropie und scheinbares thermodynamisches Potential.

Die natürliche Zustandsfläche ist durch die Gleichung (22) bestimmt, die wir uns nach X aufgelöst denken können in der Form:

$$X = G(x, T), \tag{31}$$

wo wir $G(x, T)$ als eine eindeutige und stetige Funktion der Variablen x, T annehmen.

Die Wärmemenge dQ, welche bei einer elementaren reellen oder virtuellen Umwandlung des Systems entwickelt wird, ist im allgemeinen gegeben durch die Gleichung:

$$E dQ = -E dU + X dx.$$

Nach den Gleichungen (1) und (31) wird diese Gleichung für eine pseudoreversible Umwandlung zu

$$EdQ = \left[T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x \partial T} - \frac{\partial \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x} + G(x,T)\right] dx +$$

$$+ T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial T^2} dT. \tag{32}$$

Daher kommt die Hypothese, welche durch die Gleichung (30) ausgedrückt wird, dem folgenden Satze gleich:

Es giebt eine endliche, stetige und eindeutige Funktion von $x, T, \Sigma(x,T)$ der Art, dass man hat

$$\frac{1}{T}\left[T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x \partial T} - \frac{\partial \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x} + G(x,T)\right] dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial T^2} dT$$

$$= -E\left[\frac{\partial \Sigma(x,T)}{\partial x} dx + \frac{\partial \Sigma(x,T)}{\partial T} dT\right]. \tag{33}$$

Die Gleichung (33) zieht folgende Gleichung nach sich:

$$\frac{1}{T}\left[\frac{\partial \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x \partial T} - \frac{\partial G(x,T)}{\partial T}\right] - \frac{1}{T^2}\left[\frac{\partial \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x} - G(x,T)\right] = 0,$$

die sich noch schreiben lässt:

$$\frac{\partial}{\partial T} \log \text{nep} \left[\frac{\partial \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x} - G(x,T)\right] = \frac{1}{T}.$$

Diese Gleichung giebt integriert:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x} - G(x,T) = T\varphi(x).$$

Setzt man $$\varphi(x) = -\frac{d\psi(x)}{dx}$$

$$F(x,T) = \mathfrak{F}(x,T) + T\psi(x), \tag{34}$$

so lässt sich diese Gleichung schreiben:

$$G(x,T) = \frac{\partial F(x,T)}{\partial x}. \tag{35}$$

Also 1. nach den Gleichungen (31) und (35) lässt sich die Gleichung, welche ausdrückt, dass (x, T, X) ein natürlicher Zustand des Systems ist, schreiben:

$$X = \frac{\partial F(x,T)}{\partial x}. \tag{36}$$

2. Nach den Gleichungen (1) und (34) kann man schreiben

$$EU(x,T) = F(x,T) - T\frac{\partial F(x,T)}{\partial T}. \tag{37}$$

3. Nach den Gleichungen (33), (34), (35) hat man

$$E\frac{\partial\Sigma(x,T)}{\partial x} = -\frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial x\partial T}$$

$$E\frac{\partial\Sigma(x,T)}{\partial T} = -\frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial T^2}.$$

Da die Funktion $\Sigma(x,T)$ offenbar nur bis auf eine Konstante bestimmt ist, kann man, wie ersichtlich, schreiben

$$E\Sigma(x,T) = -\frac{\partial F(x,T)}{\partial T}. \tag{38}$$

Die Gleichungen (37) und (38) geben die Gleichung

$$F(x,T) = E\left[U(x,T) - T\Sigma(x,T)\right]. \tag{39}$$

Für eine elementare pseudoreversible Umwandlung hat man die Gleichung

$$\frac{dQ}{T} = -d\Sigma(x,T). \tag{40}$$

Für ein System, das fähig ist, dauernde Umwandlungen zu erleiden und beständig in einem natürlichen Zustande gegeben ist, kann man vollständig ähnliche Gleichungen schreiben, wie sie auf ein System ohne dauernde Umwandlungen und in einem beständigen Gleichgewichtszustande mit der inneren Energie $U(x,T)$, mit der Entropie $\Sigma(x,T)$ und dem inneren thermodynamischen Potential $F(x,T)$ passen würden.

Wir wollen $\Sigma(x,T)$ die scheinbare Entropie unseres Systems und $F(x,T)$ das scheinbare innere thermodynamische Potential desselben nennen.

§ 11. Die Ungleichung von Clausius.

Die hier zu studierenden Systeme können unabhängig von den pseudoreversiblen Umwandlungen auch eigentliche reversible Umwandlungen erfahren, das heisst solche, bei denen T und X sich so ändern, dass x unveränderlich bleibt.

Bei einer solchen Umwandlung wird die allgemeine Gleichung für dQ

$$EdQ = -E\frac{\partial U(x,T)}{\partial T}dT,$$

oder nach der Gleichung (37)

$$EdQ = T\frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial T^2}dT.$$

Da $dx = 0$, so kann man diese Gleichung noch schreiben:

$$EdQ = Td\frac{\partial F(x,T)}{\partial T},$$

oder nach der Gleichung (38)

$$\frac{dQ}{T} + d\Sigma(x, T) = 0. \tag{40a}$$

Diese Gleichung, welche auf die elementaren pseudoreversiblen Umwandlungen anwendbar ist, kann also auch auf die elementaren eigentlichen reversiblen Umwandlungen angewandt werden.

Wir wollen jetzt sehen, wodurch man dieselbe ersetzen muss, wenn es sich um realisierbare Umwandlungen handelt.

Wir werden zu diesem Zwecke auf die hier zu studierenden Systeme eine Ungleichung ausdehnen, welche Clausius in das Gebiet der klassischen Thermodynamik eingeführt hat, und wir wollen die folgende **Hypothese** aussprechen:

Für jeden realisierbaren Kreisprozess hat man

$$\int \frac{dQ}{T} > 0. \tag{41}$$

Diese Ungleichung lässt sich auf einen Kreisprozess ausdehnen, zu dessen Zusammensetzung ausser realisierbaren Umwandlungen auch reversible oder pseudoreversible Umwandlungen gehören.

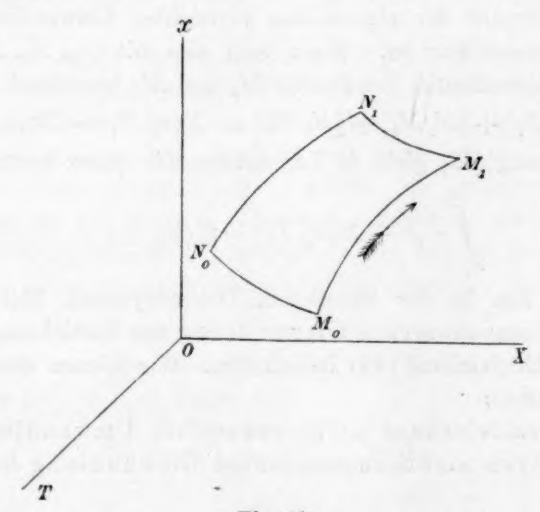


Fig. 12.

Wir wollen irgend eine realisierbare Umwandlung $M_0 M_1$ (Fig. 12) betrachten. Vom Punkte M_0 an ziehen wir parallel zur Ebene TOX eine Linie, längs welcher beständig die Differentialgleichung

$$dX = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x \partial T} dT$$

gelte. Nach der Gleichung (5) wird diese Linie eine eigentliche reversible Umwandlung darstellen. N_0 sei der Punkt, wo sie die natürliche Zustandsfläche trifft.

Ebenso lassen wir vom Punkte M_1 eine Linie $M_1 N_1$ ausgehen, welche eine eigentliche reversible Umwandlung darstelle. N_1 sei der Punkt, wo sie die natürliche Zustandsfläche trifft.

Schliesslich wollen wir $N_0 N_1$ durch eine Linie in der natürlichen Zustandsfläche verbinden, und diese Linie stelle eine pseudoreversible Umwandlung dar.

Auf den Kreisprozess $M_0 M_1 N_1 N_0 M_0$ im Sinne der Buchstabenfolge wird man die Ungleichung (41) anwenden können.

Mit $[AB]$ wollen wir den Wert von $\int \frac{dQ}{T}$ längs einer gewissen Linie AB bezeichnen. Die Ungleichung (41), angewandt auf unseren Kreisprozess, wird zu

$$[M_0 M_1] + [M_1 N_1] + [N_1 N_0] + [N_0 M_0] > 0. \tag{42}$$

Die Ungleichung (40) aber lässt sich auf jedes Element der pseudoreversiblen Umwandlung $N_1 N_0$ anwenden, während die Gleichung (40a) auf jedes Element der eigentlichen reversiblen Umwandlungen $M_1 N_1$ und $N_0 M_0$ anwendbar ist. Wenn man also mit (x_0, T_0, X_0) und (x_1, T_1, X_1) die Koordinaten der Punkte M_0 und M_1 bezeichnet, so hat man:

$$[M_1 N_1] + [N_1 N_0] + [N_0 M_0] = \Sigma(x_1, T_1) - \Sigma(x_0, T_0).$$

Die Ungleichung (42) giebt in Verbindung mit dieser letzten Gleichung

$$\int_{M_0}^{M_1} \frac{dQ}{T} + \Sigma(x_1, T_1) - \Sigma(x_0, T_0) > 0. \tag{43}$$

Wir wollen den in der klassischen Thermodynamik üblichen Namen einer **nichtkompensierten Umwandlung** zur Bezeichnung des ersten Gliedes der Ungleichung (43) beibehalten. Wir können dann folgenden Satz aussprechen:

Jede realisierbare nicht reversible Umwandlung ist von einer positiven nichtkompensierten Umwandlung begleitet.

§ 12. Anwendungen des vorstehenden Theorems auf die isothermen Umwandlungen.

Wenn die ausführbare Umwandlung $M_0 M_1$ isotherm ist, geht die Ungleichung (43) über in

$$\int_{M_0}^{M_1} dQ + T(\Sigma_1 - \Sigma_0) > 0,$$

worin man zur Abkürzung

$$\Sigma_0 = \Sigma(x_0, T_0), \qquad \Sigma_1 = \Sigma(x_1, T_1)$$

gesetzt hat.

Man hat ferner

$$E\,dQ = -E\,dU + X\,dx.$$

Aus der vorangehenden Ungleichung wird also:

$$E(U_0 - T\Sigma_0) - E(U_1 - T\Sigma_1) + \int_{M_0}^{M_1} X\,dx > 0,$$

oder nach der Gleichung (39):

$$F_0 - F_1 + \int_{M_0}^{M_1} X\,dx > 0. \tag{44}$$

Die Ungleichungen (43) und (44) zeigen, dass die Funktionen Σ und F bei den ausführbaren Umwandlungen der zu dauernden Veränderungen fähigen Systeme dieselbe Rolle spielen, wie die Funktionen S und $\mathfrak{F}$ bei den wirklichen Umwandlungen in der klassischen Thermodynamik.

Wir betrachten ein System, dass sich auf einer konstanten Temperatur T befindet und einer äusseren Bedingung X unterworfen ist, welche innerhalb kleiner Grössen um einen bestimmten Wert X_0 herum schwankt: Wir wollen annehmen, dass dieses System unter diesen Bedingungen eine endliche Umwandlung erleidet, welche die Veränderliche x aus dem Werte x_0 in den Wert x_1 überführt. Auf eine solche Umwandlung wird die Ungleichung (44) anwendbar sein, welche sich unter Vernachlässigung einer unendlich kleinen Grösse schreiben lässt:

$$F(x_0, T) - F(x_1, T) + X_0\,(x_1 - x_0) > 0.$$

Entwickeln wir das erste Glied in eine Reihe nach wachsenden Potenzen von $(x_1 - x_0)$, so haben wir

$$(x_1 - x_0)\left[\frac{\partial F(x_0, T)}{\partial x_0} - X_0\right] + \frac{(x_1 - x_0)^2}{2}\,\frac{\partial^2 F(x_0\,T)}{\partial x_0{}^2} + \cdots < 0.$$

Nehmen wir speziell an, dass der Anfangszustand einem natürlichen Zustand unendlich nahe sei, so ist nach der Gleichung (36) die Grösse

$$\frac{\partial F(x_0, T)}{\partial x_0} - X_0$$

der 0 unendlich nahe. Die vorstehende Ungleichung wird also zu

$$\frac{(x_1 - x_0)^2}{2} \frac{\partial^2 F(x_0, T)}{\partial x_0^2} + \cdots\cdots < 0.$$

Man kann stets dem $(x_1 - x_0)$ einen genügend kleinen absoluten Wert geben, so dass das erste Glied dieser Ungleichung das Vorzeichen ihres ersten Ausdrucks hat.

Diese Ungleichung fordert also, dass

$$\frac{\partial^2 F(x_0, T)}{\partial x_0^2} < 0. \tag{45}$$

Damit also ein System von konstanter Temperatur unter dem Einflusse einer äusseren **physikalisch** konstanten Bedingung und ausgehend von einem Anfangszustande, der einem natürlichen Zustande unendlich nahe liegt, eine endliche Umwandlung erfahre, muss die Ungleichung (45) im Anfangszustande und folglich auch in dem diesem unendlich nahen natürlichen Zustande erfüllt sein.

Dieser Satz lässt sich beim Vergleich mit den im § 6 aufgestellten auch in folgender Weise aussprechen:

Damit ein System der zweiten Art angehört, ist es notwendig, dass die Ungleichung (45) in jedem Punkte der natürlichen Zustandslinie erfüllt ist.

Auf dem Wege der **Hypothese** wollen wir den Bereich des vorstehenden Satzes ein wenig ausdehnen und sagen:

Für die **Systeme der ersten Art** hat man in jedem Punkte der natürlichen Zustandslinie die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x^2} > 0. \tag{46}$$

Für die **Systeme der zweiten Art** hat man in jedem Punkte der natürlichen Zustandslinie die Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x^2} < 0. \tag{45}$$

Mit Rücksicht darauf, dass die natürliche Zustandsfläche durch die Gleichung (36) bestimmt ist und dass folglich $\frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x^2}$ der Winkelkoëffizient der Tangente an die natürliche Zustandsisotherme ist, kann man offenbar folgende Sätze aussprechen:

Bei einem **Systeme der ersten Art** steigt jede natürliche Zustandsisotherme von links nach rechts an.

Bei einem **Systeme der zweiten Art** senkt sich jede natürliche Zustandsisotherme von links nach rechts.

Wir wollen ein Linienelement, das senkrecht auf OT in der natürlichen Zustandsebene gezogen ist, betrachten. $\Delta x, \Delta X$ seien seine Projektionen auf Ox, OX.

Nehmen wir die Gleichung der natürlichen Zustandsfläche in der Form (36), so haben wir

$$\frac{\Delta X}{\Delta x} = \frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial x^2}.$$

Ebenso können wir aber auch die Gleichung dieser Fläche in der Form (22) nehmen, wir haben dann

$$\frac{\Delta X}{\Delta x} = -\frac{\frac{\partial f(x,T,X)}{\partial x}}{\frac{\partial f(x,T,X)}{\partial X}}.$$

Der Vergleich dieser beiden Gleichungen zeigt uns, dass man in jedem Punkte der natürlichen Zustandsfläche die folgende Gleichung haben muss:

$$\frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial x^2} = -\frac{\frac{\partial f(x,T,X)}{\partial x}}{\frac{\partial f(x,T,X)}{\partial X}}. \tag{47}$$

Betrachten wir ein Stück der natürlichen Zustandsfläche in einem Gebiete, wo das System der ersten Art angehört, so haben wir die Ungleichungen:

$$\frac{\partial f(x,T,X)}{\partial x} > 0. \tag{24}$$

$$\frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial x^2} > 0. \tag{46}$$

Betrachten wir alsdann ein Stück der natürlichen Zustandsfläche in einem Gebiete, wo das System der zweiten Art angehört, so haben wir die Ungleichungen:

$$\frac{\partial f(x,T,X)}{\partial x} < 0. \tag{25}$$

$$\frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial x^2} < 0. \tag{45}$$

Diese Ungleichungen zeigen zusammen mit der Gleichung (47), dass man für jedes System in jedem Punkte der natürlichen Zustandsfläche

$$\frac{\partial f(x, T, X)}{\partial X} < 0. \tag{48}$$

hat. Diese Ungleichung lässt noch folgenden Ausspruch zu:

Wenn man eine Parallele zu OX in der Richtung wachsender X durchläuft, kann man die natürliche Zustandsfläche nicht überschreiten, ohne aus einem Gebiete mit positivem $f(x, T, X)$ auf ein Gebiet mit negativem $f(x, T, X)$ zu gelangen.

Es folgt daraus, dass eine Parallele zu OX nicht mehr als einmal die natürliche Zustandsfläche treffen kann, oder mit andern Worten, dass einem Systeme (x, T) nicht mehrere natürliche Zustände entsprechen können.

Man kann noch sagen, dass die Funktion $f(x, T, X)$ links von der natürlichen Zustandsfläche positiv ist und rechts davon negativ.

Wir wollen uns nun unter diesen Voraussetzungen ein System auf eine Temperatur T gebracht denken, welche innerhalb sehr kleiner Grössen um einen festen Wert T_0 herum schwankt. Wir wollen ferner die äussere Bedingung X, der das System unterliegt, sich so ändern lassen, dass die Veränderliche x innerhalb sehr enger Grenzen um einen festen Wert x_0 herum eingeschlossen wird. Der Wert dieser Bedingung, der am Beginn der Umwandlung X_0 war, ist am Ende einer gewissen Zeit X_1. Für jedes Element der Umwandlung wollen wir die allgemeine Gleichung (5) schreiben und über die ganze Umwandlung integrieren. Unter Vernachlässigung unendlich kleiner Grössen erhalten wir ohne Mühe die Gleichung:

$$X_1 - X_0 = \sum f(x_0, T_0, X) \mid dx \mid.$$

Deuten wir diese Gleichung ebenso, wie die Gleichung (26) im § 6, so gelangen wir leicht zu folgendem Theorem:

Während die Temperatur sehr kleine Schwankungen um einen festen Wert T_0 herum erfährt, lasse man beständig die äussere Bedingung X sich so ändern, dass die Änderungen von x wieder aufgehoben werden und dass diese Veränderliche einen von dem festen Werte x_0 unendlich wenig verschiedenen Wert behält. Das Hauptglied der äusseren Bedingung X ändert sich in einem konstanten Sinne und strebt dem Werte Ξ zu, für welchen (x_0, T_0, Ξ) ein natürlicher Zustand des Systems ist.

§ 13. Verschiebung des natürlichen Zustandes durch Temperaturänderung.

Die Gleichungen (15) und (37) zeigen, dass man unter allen Umständen

$$E\lambda(x, T, X) = \frac{\partial F(x, T)}{\partial x} - X - T\frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x \partial T} \tag{49}$$

hat.

Wenn der Zustand des Systems ein natürlicher ist, so ist die Gleichung (36) erfüllt, und die Gleichung (49) nimmt die einfachere Form

$$E\lambda(x, T, X) = -T\frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x \partial T} \tag{50}$$

an.

Betrachten wir ein Linienelement der natürlichen Zustandsfläche; $\delta x, \delta T, \delta X$ seien seine Projektionen auf Ox, OT, OX. Wir haben infolge der Gleichung (36)

$$\delta X = \frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x^2}\,\delta x + \frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x \partial T}\,\delta T.$$

Diese Gleichung giebt uns

$$\left(\frac{\delta X}{\delta T}\right)_{x = \text{konst.}} = \frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x \partial T}$$

$$\left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_{X = \text{konst.}} = -\frac{\dfrac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x \partial T}}{\dfrac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x^2}}.$$

Die Gleichung (50) wandelt die letzteren um in

$$\left(\frac{\delta X}{\delta T}\right)_{x = \text{konst.}} = -\frac{E}{T}\lambda(x, T, X) \tag{51}$$

$$\left(\frac{\delta x}{\delta T}\right)_{X = \text{konst.}} = \frac{E\lambda(x, T, X)}{T\dfrac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x^2}}. \tag{52}$$

Die Gleichung (51) ist nichts anderes als die **Ausdehnung der Gleichung von Clapeyron-Clausius auf die natürlichen Zustände.**

Die Gleichung (52) führt in Verbindung mit den Ungleichungen (46) und (45) zu den folgenden Sätzen:

1. **Systeme der ersten Art.** Wenn $\lambda(x, T, X)$ positiv ist, so **steigt jede natürliche Zustandsisobare von links nach rechts**

an; wenn $\lambda(x, T, X)$ negativ ist, so senkt sich jede natürliche Zustandsisobare von links nach rechts herab.

2. **Systeme der zweiten Art.** Wenn $\lambda(x, T, X)$ positiv ist, so senkt sich jede natürliche Zustandsisobare von links nach rechts herab; wenn $\lambda(x, T, X)$ negativ ist, so steigt jede natürliche Zustandsisobare von links nach rechts an.

§ 14. Notwendige und hinreichende Bedingung, damit ein isothermer Kreisprozess die Ungleichung von Clausius erfüllt.

Für jeden ausführbaren Kreisprozess müssen wir die Ungleichung

$$\int \frac{dQ}{T} > 0 \qquad (41)$$

haben.

Ist der Kreisprozess isotherm, so tritt der konstante Faktor $\frac{1}{T}$ vor das $\int$-Zeichen, und da dieser Faktor positiv ist, wird aus der vorstehenden Gleichung

$$\int dQ > 0.$$

Man hat ferner

$$E dQ = - E dU + X dx,$$

und da das Integral $\int dU$ über einen geschlossenen Kreisprozess offenbar gleich null ist, lässt sich die vorstehende Ungleichung auch schreiben:

$$\int X dx > 0. \qquad (53)$$

Dies ist die Form der Ungleichung von Clausius für einen isothermen Kreisprozess.

Ein isothermer Kreisprozess lässt sich in wahrer Grösse auf die Ebene XOx projizieren. Wir wollen diesen Kreisprozess von einem Punkte der Achse OT aus betrachten. Die Ungleichung (53) wird sich in folgender Weise ausdrücken lassen:

Wenn ein isothermer Kreisprozess von einer einzigen Schleife gebildet wird, so ist diese Schleife linksläufig. — Er kann nicht aus mehreren Schleifen zusammengesetzt sein.

Man kann beweisen[1]), — wir wollen es hier der Kürze wegen annehmen — dass die Existenz isothermer Kreisprozesse die Existenz einfacher isothermer Kreisprozesse voraussetzt. Wir

---

[1]) P. Duhem, Sur les déformations permanentes et l'hysteresis. Chapitre I, § 1 (Mémoires présentés par divers savants étrangers à l'Académie de Belgique. Tome LIV).

verstehen unter einem einfachen isothermen Kreisprozess einen Kreisprozess, welcher aus einer einzigen aufsteigenden und einer einzigen absteigenden Linie gebildet wird, die sich in zwei Punkten (den Spitzen des Kreisprozesses) treffen, und von denen eine jede die natürliche Zustandsisotherme ein einziges Mal zwischen den beiden Spitzen trifft.

Ein einfacher geschlossener Kreisprozess muss linksläufig sein.

Daher sind zwei Fälle zu betrachten:

1. Das System gehört der ersten Art an: Die natürliche Zustandsisotherme NN' steigt von links nach rechts an. An der unteren Spitze S des Kreisprozesses, der linksläufig ist, hat man

$$\alpha < \beta,$$

während an der oberen Spitze S'

$$\alpha > \beta$$

ist. Nach § 7 folgt daraus, dass die untere Spitze des Kreisprozesses oberhalb der natürlichen Zustandsisotherme ist, und dass die obere Spitze unterhalb der natürlichen Zustandsisotherme ist. Der Kreisprozess hat die durch Fig. 13 dargestellte Anordnung.

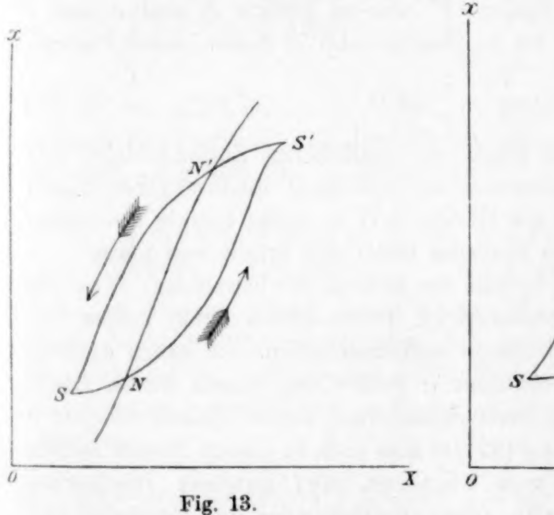


Fig. 13.

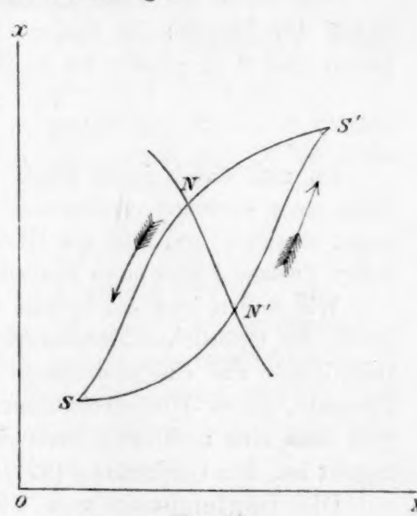


Fig. 14.

2. Das System gehört der zweiten Art an: Die natürliche Zustandsisotherme NN' senkt sich von links nach rechts herab; der einfache Kreisprozess ist linksläufig, er hat also das in der Figur 14 dargestellte Aussehen.

Der Winkelkoëffizient α der Tangente an eine aufsteigende Isotherme und der Winkelkoëffizient β der Tangente an eine absteigende

Isotherme sind durch die Gleichungen (27) gegeben. In einem Punkte der natürlichen Zustandsisotherme, wo

$$f(x, T, X) = 0 \tag{22}$$

ist, hat man:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\beta} = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2}. \tag{54}$$

Es sei ν der Winkelkoëffizient der Tangente an die natürliche Zustandsisotherme. Macht man zur Bestimmung dieser Linie von der Gleichung (36) Gebrauch, so hat man

$$\frac{1}{\nu} = \frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x^2}. \tag{55}$$

Wenn man dagegen die Gleichung (22) anwendet, so hat man

$$\frac{1}{\nu} = -\frac{\dfrac{\partial f(x, T, X)}{\partial x}}{\dfrac{\partial f(x, T, X)}{\partial X}}. \tag{56}$$

Wir wollen die Figur 13 betrachten, die sich auf ein System der ersten Art bezieht: im Punkte N' wie im Punkte N sind α und ν positiv und ν ist grösser als α. Man hat also in diesen beiden Punkten

$$\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\nu} > 0. \tag{57}$$

Da man durch jeden Punkt der natürlichen Zustandsfläche eine Seite eines einfachen isothermen Kreisprozesses hindurchgehen lassen kann, so sieht man, dass die Gleich. (57) in jedem Punkte der natürlichen Zustandsfläche eines Systemes erster Art erfüllt sein muss.

Wir wollen jetzt ein System der zweiten Art betrachten: N sei ein Punkt der natürlichen Zustandsfläche. Durch diesen Punkt mögen eine aufsteigende und eine absteigende Isotherme laufen. Sie haben dieselbe Tangente, deren Winkelkoëffizient α positiv ist. Durch diesen Punkt geht auch eine natürliche Zustandsisotherme, deren Winkelkoëffizient ν negativ ist. Die Ungleichung (57) ist also noch in diesem Punkte erfüllt.

Die Ungleichung von Clausius, auf gewisse isotherme Kreisprozesse angewandt, fordert also, dass die Ungleichung (57) in jedem Punkte der natürlichen Zustandsfläche eines jeden Systems erfüllt sei.

Nach den Gleichungen (54), (55), (56) lässt sich diese Ungleichung noch in die eine oder die andere der Formen

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x^2} > 0, \tag{58}$$

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x^2} + \frac{\dfrac{\partial f(x,T,X)}{\partial x}}{\dfrac{\partial f(x,T,X)}{\partial X}} > 0 \tag{59}$$

bringen.

Umgekehrt erfüllt jeder isotherme ausführbare Kreisprozess, wenn diese Ungleichung in jedem Punkte der natürlichen Zustandsfläche erfüllt ist, die Ungleichung von Clausius.

Wir wollen einen beliebigen isothermen, zu einer gewissen Temperatur T gehörigen Kreisprozess betrachten. Die ihn darstellende Linie wird gewiss mindestens in zwei Punkten von der natürlichen Zustandsisotherme, welche zu derselben Temperatur gehört, geschnitten. Wir wollen allgemeiner n Schnittpunkte annehmen, auf welche man beim Durchlaufen des Kreisprozesses in der Reihenfolge $M_1, M_2 \ldots\ldots, M_{n-1}, M_n$ treffe. Der Kreisprozess wird folgendermassen bezeichnet werden:

$$M_1 A_1 M_2 A_2 \ldots\ldots A_{n-2} M_{n-1} A_{n-1} M_n A_n M_1.$$

Es handelt sich darum, zu beweisen, dass

$$\int\limits_{M_1A_1M_2} X dx + \int\limits_{M_2A_2M_3} X dx + \ldots + \int\limits_{M_{n-1}A_{n-1}M_n} X dx + \int\limits_{M_nA_nM_1} X dx > 0. \tag{60}$$

Es sei $M_p B_p M_{p+1}$ das Stück der natürlichen Zustandsisotherme, welches den Punkt M_p mit dem Punkte M_{p+1} verbindet. Es ist leicht zu sehen, dass man die Identität hat:

$$\int\limits_{M_1B_1M_2} X dx + \int\limits_{M_2B_2M_3} X dx + \ldots + \int\limits_{M_{n-1}B_{n-1}M_n} X dx + \int\limits_{M_nB_nM_1} X dx = 0. \tag{61}$$

Denn im Verlaufe dieser Integrationen ist jedes Element der natürlichen Zustandsisotherme zwischen den beiden äussersten Punkten M_i ebensovielmal im einen wie im andern Sinne durchlaufen worden. Nach dieser Gleichung (61) lässt sich die zu beweisende Ungleichung (60) schreiben

$$\Big(\int\limits_{M_1A_1M_2} X dx - \int\limits_{M_1B_1M_2} X dx\Big) + \Big(\int\limits_{M_2A_2M_3} X dx - \int\limits_{M_2B_2M_3} X dx\Big) + \\ + \ldots + \Big(\int\limits_{M_nA_nM_1} X dx - \int\limits_{M_nB_nM_1} X dx\Big) > 0.$$

Wir werden zum Beweise dieser Ungleichung darthun, dass jedes der Binome, welche das erste Glied davon bilden, einzeln genommen positiv ist.

Betrachten wir z. B. das erste:

Die Linie $M_1 A_1 M_2$ trifft die natürliche Zustandsisotherme nur in ihren beiden Enden M_1, M_2; sie kann also nicht eine in sich selbst geschlossene Schleife bilden, denn diese Schleife würde einen isothermen geschlossenen Kreisprozess ausmachen, welcher die natürliche Zustandsisotherme mindestens in zwei Punkten schneiden würde. Die Linie $M_1 B_1 M_2$ kann ebensowenig eine Schleife bilden. Die geschlossene Kurve $M_1 A_1 M_2 B_1 M_1$ ist also sicherlich aus einer einzigen Schleife zusammengesetzt.

Fügt man nun hinzu, dass eine Parallele zu OX nur in einem Punkte die natürliche Zustandisotherme trifft, so sieht man, dass die Linie $M_1 A_1 M_2$ notwendigerweise entweder vollständig auf der rechten oder vollständig auf der linken Seite der natürlichen Zustandsisotherme liegen wird. Um die Ideen zu fixieren, wollen wir sie uns vollständig auf der rechten Seite vorstellen.

Damit die Grösse

$$\int\limits_{M_1 A_1 M_2} X dx - \int\limits_{M_1 B_1 M_2} X dx$$

positiv sei, ist es hinreichend, dass ein Beobachter, welcher in der Reihenfolge der Buchstaben den Umriss $M_1 A_1 M_2 B_1 M_1$ beschreibt, beständig zu seiner Linken die Fläche behält, welche von diesem Umriss begrenzt wird. Hierzu ist es hinreichend, dass er sie zu seiner Linken hat, wenn er irgend einen Teil dieses Umrisses, z. B. das Segment $M_2 B_1 M_1$ beschreibt.

Damit der Beobachter beim Umschreiben des Segmentes $M_2 B_1 M_1$ die Fläche $M_1 A_1 M_2 B_2 M_1$, welche vollständig auf der rechten Seite der natürlichen Zustandsisotherme liegt, zu seiner Linken habe, ist es notwendig und zureichend, dass er die natürliche Zustandsisotherme herabsteigt. Wenn man also mit (x_1, T, X_1), (x_2, T, X_2) die Koordinaten der Punkte M_1, M_2 bezeichnet, genügt es, nachzuweisen, dass

$$x_2 > x_1. \tag{62}$$

Nun hat man:

$$X_2 - X_1 = \int\limits_{M_1 A_1 M_2} dX = \int\limits_{M_1 B_1 M_2} dX$$

und folglich

$$\int\limits_{M_1 A_1 M_2} dX - \int\limits_{M_1 B_1 M_2} dX = 0. \tag{63}$$

Die Linie $M_1 A_1 M_2$ stellt eine ausführbare isotherme Umwandlung dar. Man hat also infolge der Gleichung (5) längs dieser Linie:

$$dX = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x^2}\, dx + f(x,T,X)\,|\,dx\,|.$$

Die Linie $M_1 B_1 M_2$ ist eine natürliche Zustandsisotherme. Man hat also infolge der Gleichung (22) längs dieser Linie:

$$dX = -\frac{\dfrac{\partial f(x,T,X)}{\partial x}}{\dfrac{\partial f(x,T,X)}{\partial X}}.$$

Die Gleichung (63) kann man also schreiben:

$$\int\limits_{M_1 A_1 M_2} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x^2}\, dx + \sum_{M_1 A_1 M_2} f(x,T,X)\,|\,dx\,| + \int\limits_{M_1 B_1 M_2} \frac{\dfrac{\partial f(x,T,X)}{\partial x}}{\dfrac{\partial f(x,T,X)}{\partial X}}\, dx = 0.$$

Man hat aber offenbar:

$$\int\limits_{M_1 A_1 M_2} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x^2}\, dx = \int\limits_{M_1 B_1 M_2} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x^2}\, dx,$$

und die vorangehende Gleichung lässt sich schreiben:

$$\sum_{M_1 A_1 M_2} f(x,T,X)\,|\,dx\,| + \int\limits_{M_1 B_1 M_2} \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x^2} + \frac{\dfrac{\partial f(x,T,X)}{\partial x}}{\dfrac{\partial f(x,T,X)}{\partial X}}\right] dx = 0. \tag{64}$$

Wir wissen (§ 12), dass $f(x,T,X)$ auf der rechten Seite der natürlichen Zustandsisotherme beständig negativ ist, der erste Ausdruck des ersten Gliedes von Gleichung (64) ist also sicherlich negativ. Der zweite Ausdruck muss positiv sein. Da nach unserer Hypothese die Ungleichung (59) in jedem Punkte der Linie $M_1 B_1 M_2$ erfüllt ist, so ist es notwendig und hinreichend, dass die Ungleichung (62) erfüllt sei, was den ausgesprochenen Satz beweist.

§ 15. Notwendige und zureichende Bedingung, damit ein isobarer Kreisprozess die Ungleichung von Clausius erfüllt.

Die Grösse $\lambda(x,T,X)$ hat nicht notwendigerweise in jedem Punkte (x,T,X) des Raumes dasselbe Vorzeichen, aber wir können den Raum stets in solche Gebiete einteilen, dass innerhalb eines jeden Gebietes $\lambda(x,T,X)$ ein unveränderliches Vorzeichen behält. Im folgenden werden wir annehmen, dass der darstellende Punkt (x,T,X) des Systemzustandes nicht aus dem einen dieser Gebiete hinausgeht.

Wir wollen einen isobaren Kreisprozess betrachten und auf ihn die Ungleichung von Clausius

$$\int \frac{dQ}{T} > 0 \tag{41}$$

anwenden. Die Gleichung

$$EdQ = -EdU + Xdx$$

gestattet in Verbindung mit der Gleichung (1) die Ungleichung (41) durch die folgende zu ersetzen:

$$\int \frac{1}{T} d\left[\mathfrak{F}(x, T) - T\frac{\partial \mathfrak{F}(x, T)}{\partial T} - Xx\right] < 0.$$

Eine partielle Integration gestattet sie ferner in folgende umzuwandeln:

$$\int \left[\mathfrak{F}(x, T) - T\frac{\partial \mathfrak{F}(x, T)}{\partial T} - Xx\right]\frac{dT}{T^2} < 0. \tag{65}$$

Wir nehmen an, der Kreisprozess bestehe aus einer einzigen Schleife, und betrachten diese Schleife von einem Punkte der negativen X-Axe aus.

Ist der Kreisprozess rechtsläufig, so kann man schreiben:

$$\int \left[\mathfrak{F}(x, T) - T\frac{\partial \mathfrak{F}(x, T)}{\partial T} - Xx\right]\frac{dT}{T^2}$$
$$= \iint \frac{\partial}{\partial x}\left[\mathfrak{F}(x, T) - T\frac{\partial \mathfrak{F}(x, T)}{\partial T} - Xx\right]\frac{dx\, dT}{T^2},$$

wobei sich das doppelte Integral über die von dem Kreisprozess umfasste Fläche erstreckt. Oder infolge der Gleichung (16):

$$\int \left[\mathfrak{F}(x, T) - T\frac{\partial \mathfrak{F}(x, T)}{\partial T} - Xx\right]\frac{dT}{T^2} = E\iint \frac{\lambda(x, T, X)}{T^2}\, dx\, dT. \tag{66}$$

Ist der Kreisprozess linksläufig, kann man ebenso schreiben:

$$\int \left[\mathfrak{F}(x, T) - T\frac{\partial \mathfrak{F}(x, T)}{\partial T} - Xx\right]\frac{dT}{T^2} = -E\iint \frac{\lambda(x, T, X)}{T^2}\, dx\, dT. \tag{67}$$

So hat infolge der Gleichung (66) das Integral:

$$\int \left[\mathfrak{F}(x, T) - T\frac{\partial \mathfrak{F}(x, T)}{\partial T} - Xx\right]\frac{dT}{T^2}$$

über einen aus einer einzigen Schleife gebildeten Kreisprozess das Vorzeichen von $\lambda(x, T, X)$, wenn der Kreisprozess von einem Punkte der negativen X-Axe aus gesehen rechtsläufig ist, und es hat ein anderes Vorzeichen, als $\lambda(x, T, X)$, wenn der Kreisprozess von demselben Punkte aus gesehen linksläufig ist.

Daher kann die Ungleichung (65), welche an sich für einen isobaren Kreisprozess der Ungleichung von Clausius gleichwertig ist, durch den folgenden Satz vertreten werden:

Wenn $\lambda(x, T, X)$ positiv ist, so ist jeder isobare, aus einer einzigen Schleife gebildete Kreisprozess linksläufig in der Ebene TOx; ist dagegen $\lambda(x, T, X)$ negativ, so ist er rechtsläufig.

Ein isobarer Kreisprozess könnte nicht aus mehreren Schleifen gebildet sein, ohne dass wenigstens eine dieser Schleifen rechtsläufig und wenigstens eine linksläufig wäre. Jede dieser Schleifen könnte ausserdem so betrachtet werden, als bilde sie einen isobaren Kreisprozess. Daher gelangt man ohne Mühe zu folgendem Satze:

Wenn der darstellende Punkt (x, T, X) in einem Gebiete bleibt, wo $\lambda(x, T, X)$ ein unveränderliches Vorzeichen behält, so setzt sich jeder isobare Kreisprozess aus einer einzigen Schleife zusammen. Man kann einen isobaren Kreisprozess, der aus mehreren Schleifen gebildet wird, nur dann beobachten, wenn $\lambda(x, T, X)$ sein Vorzeichen längs des Kreisprozessverlaufes ändert.

Wir wollen diese Sätze auf die einfachen Kreisprozesse anwenden:

1. Systeme der ersten Art.

A. $\lambda(x, T, X)$ ist positiv. — Die aufsteigenden Isobaren steigen von links nach rechts an, die absteigenden Isobaren senken sich von links nach rechts herab, indem der Kreisprozess linksläufig sein muss in der Form I, Fig. 15.

Die natürliche Zustandsisobare steigt von links nach rechts an (§ 13). Es seien α der Winkelkoëffizient der Tangente an die aufsteigende Isobare, welche durch einen Punkt hindurchgehe, und β der Winkelkoëffizient der Tangente an die absteigende durch denselben Punkt laufende Isobare. Unterhalb der natürlichen Zustandsisobare hat man (§ 8)

$$\alpha > \beta$$

und oberhalb der natürlichen Zustandslinie

$$\alpha < \beta.$$

Wir sehen also, dass die untere Spitze S des Kreisprozesses oberhalb der natürlichen Zustandslinie und die obere Spitze S' unterhalb derselben liegen muss. Die Anordnung des Kreisprozesses und der natürlichen Zustandslinie NN' ist so, wie sie in I, Figur 15, dargestellt ist.

B. $\lambda(x, T, X)$ ist negativ. — Durch dieselbe Überlegung wird man finden, dass der Kreisprozess und die natürliche Zustandslinie so wie in II, Fig. 15, angeordnet sind.

2. Systeme der zweiten Art.

A. $\lambda(x, T, X)$ ist positiv. — Die aufsteigenden Isobaren steigen von links nach rechts an, die absteigenden Isobaren senken sich von links nach rechts; der Kreisprozess muss linksläufig sein. Die natürliche Zustandsisobare NN' senkt sich von links nach rechts herab (§ 13). Der Kreisprozess und die natürliche Zustandslinie sind so wie in III Fig. 15 angeordnet.

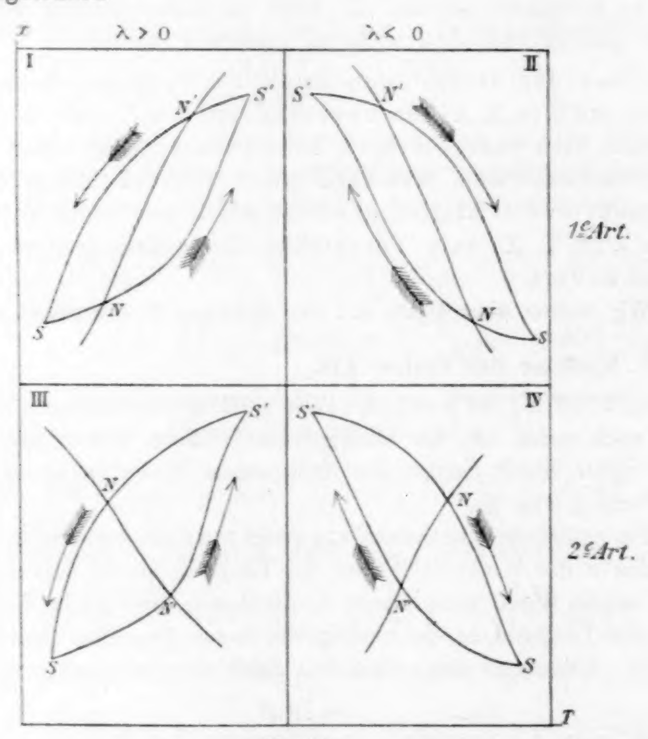


Fig. 15.

B. $\lambda(x, T, X)$ ist negativ. — Der Kreisprozess und die natürliche Zustandslinie sind so wie in IV Fig. 15 angeordnet.

Der Winkelkoëffizient α und der Winkelkoëffizient β werden in einem Punkte der natürlichen Zustandslinie einander gleich. Wir wollen mit α ihren gemeinsamen Wert und mit ν den Winkelkoëffizienten der Tangente an die natürliche Zustandsisobare bezeichnen.

Man wird leicht einsehen, dass man in den Fällen I und III der Figur 15, sowohl im Punkte N wie im Punkte N',

$$\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\nu} > 0$$

hat, während in den Fällen II und IV, sowohl im Punkte N wie im Punkt N',

$$\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\nu} < 0$$

ist. Wenn man ausserdem bemerkt, dass λ in den beiden ersten Fällen positiv und in den beiden letzten Fällen negativ ist, so sieht man, dass man in den vier Fällen, sowohl im Punkte N wie im Punkte N',

$$\lambda\left[\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\nu}\right] > 0 \tag{68}$$

hat. Ferner kann man durch jeden Punkt der natürlichen Zustandsfläche eine Seite eines einfachen isobaren Kreisprozesses hindurchgehen lassen.

Die Ungleichung von Clausius fordert also, dass die Ungleichung (68) in jedem Punkte der natürlichen Zustandsfläche erfüllt sei, wobei α in diesem Punkte der Winkelkoëffizient der gemeinsamen Tangente an die aufsteigende und an die absteigende Isobare und ν der Winkelkoëffizient der Tangente an die natürliche Zustandsisobare ist.

Man hat im allgemeinen:

$$\frac{1}{\alpha} = -\frac{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} + f(x, T, X)}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x \partial T}}$$

$$\frac{1}{\beta} = -\frac{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} - f(x, T, X)}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x \partial T}}.$$

In einem Punkte der natürlichen Zustandsfläche ergeben diese Gleichungen infolge der Gleichung (22)

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\beta} = -\frac{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2}}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x \partial T}}.$$

Die Grösse $\frac{1}{v}$ kann man auf zwei verschiedene Arten ausdrücken: Bedient man sich der Gleichung (22) zur Bestimmung der natürlichen Zustandsfläche, so hat man

$$\frac{1}{v} = -\frac{\frac{\partial f(x,T,X)}{\partial x}}{\frac{\partial f(x,T,X)}{\partial T}}.$$

Bedient man sich der Gleichung (36), so hat man

$$\frac{1}{v} = -\frac{\frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial x \partial T}}.$$

Trägt man ausserdem noch der Ungleichung (19) Rechnung, so kann man der Ungleichung (68) die beiden Formen

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,T)}{\partial x \partial T}\left[\frac{\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,T)}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,T)}{\partial x \partial T}} - \frac{\frac{\partial f(x,T,X)}{\partial x}}{\frac{\partial f(x,T,X)}{\partial T}}\right] > 0 \tag{69}$$

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,T)}{\partial x \partial T}\left[\frac{\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,T)}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,T)}{\partial x \partial T}} - \frac{\frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial x \partial T}}\right] > 0 \tag{70}$$

geben.

Wir wollen jetzt zeigen, dass, wenn die Ungleichung (69) [oder (70)] in jedem Punkte der natürlichen Zustandsfläche erfüllt ist, jeder noch so verwickelte isobare Kreisprozess die Ungleichung von Clausius erfüllt, wenigstens so lange sein Weg in einem Gebiete bleibt, wo $\lambda(x,T,X)$ ein unveränderliches Vorzeichen behält.

Wir werden unsere Betrachtung so führen, wie die analoge Betrachtung im vorangehenden Paragraph, und werden dieselben Benennungen beibehalten, um die verschiedenen Teile des Kreisprozesses zu bezeichnen.

Es handelt sich darum, zu beweisen, dass dieser Kreisprozess linksläufig ist, wenn er in einem Gebiete verläuft, wo $\lambda(x,T,X)$ positiv ist, und dass er rechtsläufig ist im entgegengesetzten Falle. Um die Ideen zu fixieren, wollen wir uns in den ersten Fall versetzt denken.

Es wird offenbar genügen, zu zeigen, dass jeder Umriss wie z. B. $M_p A_p M_{p+1} B_p M_p$ linksläufig ist. Wir wollen z. B. den Umriss betrachten, welcher notwendig aus einer einzigen Schleife $M_1 A_1 M_2 B_1 M_1$ gebildet ist.

Da wir den Raum (x, T, X) auf ein Gebiet beschränken, wo $\lambda(x, T, X)$ beständig positiv ist, so folgt aus dem in § 13 dargelegten Theorem, dass eine Parallele zu OT die natürliche Zustandsisobare in einem einzigen Punkte trifft. Es folgt daraus auch, dass das Produkt $\lambda(x, T, X) f(x, T, X)$ immer positiv ist auf der linken Seite der natürlichen Zustandsisobare und negativ auf ihrer rechten Seite. Im Falle, wo $\lambda(x, T, X)$ positiv ist, — und diesen Fall haben wir oben beispielshalber angenommen — ist $f(x, T, X)$ positiv auf der linken Seite der natürlichen Zustandsisobare und negativ auf ihrer rechten Seite.

Die Linie $M_1 A_1 M_2$ liegt vollständig auf der rechten Seite der natürlichen Zustandsisobare oder vollständig auf deren linker Seite. Beispielshalber wollen wir sie vollständig auf der rechten Seite annehmen.

Die Linie $M_1 A_1 M_2$ ist durch die Gleichung (12) bestimmt, welche durch Integration ergiebt:

$$\int_{M_1 A_1 M_2} \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x \partial T} dT \right) + \sum_{M_1 A_1 M_2} f(x, T, X) \, | dx | = 0.$$

Man hat aber offenbar:

$$\int_{M_1 A_1 M_2} \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x \partial T} dT \right) = \\ = \int_{M_1 B_1 M_2} \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x \partial T} dT \right),$$

so dass sich die vorangehende Gleichung schreiben lässt:

$$\int_{M_1 B_1 M_2} \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x \partial T} dT \right] + \sum_{M_1 A_1 M_2} f(x, T, X) \, | dx | = 0.$$

Andererseits erhält man die Gleichung der Linie $M_1 B_1 M_2$, indem man dem X einen gewissen konstanten Wert in der Gleichung (36) zuerteilt, so dass man längs dieser ganzen Linie

$$\frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x \partial T} dT = 0$$

und

$$\int_{M_1 B_1 M_2} \left[\frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x \partial T} dT \right] = 0$$

hat. Die beiden erhaltenen Gleichungen geben:

$$\int\limits_{M_1 B_1 M_2} \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial x^2}\right] dx +$$

$$+ \int\limits_{M_1 B_1 M_2} \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x \partial T} - \frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial x \partial T}\right] dT + \sum_{M_1 A_1 M_2} f(x,T,X)\,|\,dx\,| = 0.$$

Die Gleichung (34) giebt aber:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x \partial T} = \frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial x \partial T}. \tag{71}$$

Es ist klar, dass diese Gleichheit gestattet, der vorangehenden Gleichung die folgende Form zu geben:

$$\int\limits_{M_1 B_1 M_2} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x \partial T} \left[\frac{\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x \partial T}} - \frac{\frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial x \partial T}}\right] dx$$

$$+ \sum_{M_1 A_1 M_2} f(x,T,X)\,|\,dx\,| = 0.$$

Im ersten Gliede dieser Gleichung ist der zweite Ausdruck negativ, denn die Linie $M_1 A_1 M_2$ liegt vollständig auf der rechten Seite der natürlichen Zustandsisobare, und in dem Gebiete rechts von dieser Isobaren ist $f(x, T, X)$ beständig negativ.

Der erste Ausdruck muss also positiv sein. Nun folgt aus der Ungleichung (70), dass dieser Ausdruck dasselbe Vorzeichen wie $(x_2 - x_1)$ hat, wo x_1 und x_2 die zu den Punkten M_1 und M_2 zugehörenden Werte von x sind. Man hat also

$$x_2 > x_1.$$

Der Beobachter, welcher das Segment $M_2 B_1 M_1$ beschreibt, steigt also die natürliche Zustandsisobare hinunter, er hat zu seiner Linken die Linie $M_1 A_1 M_2$, welche auf der rechten Seite dieser Isobare liegt. Der Kreisprozess $M_1 A_1 M_2 B_1 M_1$ ist ein linksläufiger, was zu beweisen war.

Die Gleichung (71) gestattet die Ungleichung (70) in die folgende umzuwandeln:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x,T)}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 F(x,T)}{\partial x^2} > 0. \tag{58}$$

Da ferner das erste Glied dieser Ungleichung nicht von X abhängig ist, so kommt die Annahme ihrer Gültigkeit für alle Punkte der natür-

lichen Zustandsfläche auf die Annahme hinaus, dass sie in allen Punkten des Raumes erfüllt ist.

Vergleicht man die soeben bewiesenen Sätze mit denjenigen des vorangehenden §, so gelangt man zu folgendem allgemeinen Theorem:

Die Ungleichung (58) ist die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass sich die Ungleichung von Clausius ebensowohl auf jeden isothermen wie auf jeden isobaren Kreisprozess anwenden lässt. Jedoch ist dieser letzte Satz nur für einen isobaren Kreisprozess festgestellt, welcher vollständig in einem räumlichen Gebiete verläuft, wo λ (x, T, X) ein unveränderliches Vorzeichen behält.

Elektromotorische Kraft und Verteilungsgleichgewicht.

Bemerkungen zur Erwiderung des Herrn Luther.

Von

A. H. Bucherer.

Zur Erwiderung des Herrn R. Luther in dieser Zeitschrift (1) **22**, 85. 1897 habe ich folgendes zu bemerken:

I.

1. Herr Luther hat meine Auffassung von einer „rein energetischen“ Behandlungsweise missverstanden. Ich verstehe darunter die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf ein Problem unter Ausschluss irgend welcher mechanistischer Hypothese. Dass eine rein energetische Betrachtungsweise sich mit experimentell gefundenen Spezialsätzen befasst, sofern dieselben keine hypothetischen Elemente in sich einschliessen, ist schon aus dem Grunde selbstverständlich, dass die Wärmelehre selbst ihre Wurzeln in der Erfahrung, im Experiment hat. Herr Luther verwischt die Grenzen zwischen einer rein energetischen und einer mechanistisch-energetischen Behandlungsweise, wenn er zwischen Konsequenzen, die sich aus der Energetik allein und aus der Energetik unter Hinzuziehung der verschiedenen Spezialsätze (Boyle-Gay-Lussac, Henry, van't Hoff, Faraday, Arrhenius, Nernst, Ostwald) ergeben, unterscheiden will. Denn offenbar sind die Gesetze von Boyle, von Henry, von Faraday nichts als der nackte Ausdruck von Thatsachen, während die Sätze von Arrhenius, Nernst und Ostwald Hypothesen sind, die durch vorhandene oder neue Erfahrungen negiert werden können. Nun ist es mein Bestreben gewesen, die Gesetzmässigkeiten der Elektrolyse unter Vermeidung von Hypothesen abzuleiten, indem ich den Standpunkt vertrete, dass die Elektrochemie rein energetisch durchgearbeitet sein sollte, bevor man sich entschliesst, atomistische Hypothesen darin aufzunehmen. — Entgegen der Ansicht des Herrn Luther deckt sich der Inhalt der Arrheniusschen Hypothese nicht mit der Erfahrung. Denn

a. Elektrolyte verhalten sich weder bezüglich der molekularen Leitfähigkeit noch der Abweichungen von den Gasgesetzen quantitativ so, als wäre der Elektrolyt teilweise in Ionen gespalten. Beweis: Die Rudolphischen Messungen.

b. Daher hängt denn auch die fingierte Zunahme der Arrheniusschen Dissociation nicht von der Gesamtkonzentration in derselben Weise ab, wie bei der gewöhnlichen Dissociation.

c. Die Arrheniussche Hypothese nimmt unter den Molekülen des Elektrolyten einen Gleichgewichtszustand an, welcher durch eine Konstante charakterisiert wird, welche die Erfahrung als unrichtig hinstellt. Eine experimentelle Untersuchung der Dissociation von H_2O-Gas ergiebt das Resultat, dass H_2O-Gas, also auch H_2O-Dampf, in H_2 und O_2 zerfällt. Daher ist die Gleichgewichtskonstante des gesättigten H_2O-Dampfes $K = \frac{p_1^2 p_2}{p_3^2}$ oder, da die zersetzten Gase in äquivalenten Mengen zugegen, $K_1 = \frac{p_1^3}{p_3^2}$, wo p_1 den ganzen Teildruck von H_2, und p_3 denjenigen von H_2O. Da Gleichgewicht besteht zwischen Dampf und Flüssigkeit, so hat letztere dieselbe Konstante und daher nicht gemäss Arrhenius die Konstante $c = \frac{P_1^2}{P_2}$, wo P_1 den Teildruck der H-Ionen und P_2 denjenigen der H_2O-Moleküle bedeutet. Diese Überlegung gilt auch bei geschmolzenen Elektrolyten. Der Gleichgewichtszustand einer Zinkchloridschmelze ist charakterisiert durch $K_1 = \frac{p_1^2}{p_2}$, wo p_1 den Teildruck der Cl_2-Moleküle und p_2 denjenigen der $ZnCl_2$-Moleküle bedeutet; nicht durch $c = \frac{P_1^3}{P_2}$, wo P_1 den Teildruck der Chlorionen und P_2 denjenigen der $ZnCl_2$-Moleküle; auch nicht durch $C = \frac{n_1^3}{n_2}$, wo n_1 die Konzentration der Chlorionen und n_2 diejenige der neutralen Moleküle. Letztere Gleichung liesse sich nur durch die gezwungene Annahme rechtfertigen, dass die Konzentrationsverhältnisse der flüssigen Phase eine radikale Umkehrung derjenigen der dampfförmigen Phase seien, so dass die äusserst geringe Konzentration der Chloratome im Dampfe einer sehr grossen Konzentration derselben in der Schmelze entspräche. — Die Energetik giebt eindeutige Aufschlüsse über die in einem System vorliegenden Verhältnisse, und dadurch wird die Wahl von mechanistischen Bildern, welche man zur Veranschaulichung eines im System stattfindenden Vorgangs verwenden kann, bedeutend eingeschränkt. So lässt die Energetik zur Erklärung der elektrolytischen Stromleitung nur den chemischen Wechselumsatz zu. Betrachten wir die Zinkchloridschmelze. Aus dem

Druck der Dampfphase, aus Messungen der zur Elektrolyse nötigen Kraft und der Dampfspannung des geschmolzenen Zinks (Barus) ergiebt sich, dass die Konzentrationen des freien Chlors und des freien Zinks in der Schmelze gering sein müssen, falls wir nicht die obige Annahme extremer Verteilungsverhältnisse machen wollen. Wie kann nun unter solchen Umständen eine Konvektion von Elektrizitätsmengen im Sinne der Arrheniusschen Hypothese stattfinden? Welches unter den Molekülen soll den Transport übernehmen? Hingegen ist leicht ersichtlich, dass ein Wechselumsatz zwischen $ZnCl_2$-Molekülen, Cl_2- und Zn-Molekülen stattfinden kann, wenn durch die elektrischen Kräfte kontinuierlich an den Elektroden die freien Gase, d. h. Cl_2 und Zn ausgeschieden werden. Die Leitfähigkeit hängt dann von der Geschwindigkeit des Wechselumsatzes ab, und der „Transport" von Elektrizitätsmengen ist an den Wechselumsatz geknüpft.

Ich hoffe, man wird aus meinen Erörterungen schliessen, wie wünschenswert es für die Entwicklung der Elektrochemie ist, das ausgedehnte Material der gewöhnlichen chemischen Erscheinungen, besonders der Dissociation, wie sie zuerst von Deville untersucht wurde, für dieselbe nutzbar zu machen, kurz die Schranken zwischen Elektrolyten und gewöhnlichen chemischen Substanzen fallen zu lassen. Nur so wird eine rein energetische Behandlung elektrochemischer Probleme möglich sein. Denn trotz der bahnbrechenden Arbeit von Helmholtz' und der hochbedeutenden Abhandlungen van't Hoffs sind einige der fundamentalsten Fragen noch ungelöst, manche zweifelhaften Punkte sind noch zu entscheiden; Irrtümer zu beseitigen. Durch Einführung der Dampfspannung der Metalle als einer Funktion, von welcher die elektromotorische Kraft gerade der gewöhnlichsten Elemente abhängt, glaube ich eine allgemeine energetische Behandlung der Ketten möglich gemacht zu haben. Dass vor meinen Veröffentlichungen die Dampfspannungen der Metalle nicht verwertet wurden, geht zur Evidenz aus der Neubearbeitung[1]) von van't Hoffs Études de Dynamique Chimique hervor. Auf Seite 281 ist nämlich angegeben, die zur umkehrbaren Elektrolyse von $AgBr$ nötige elektromotorische Kraft sei proportional $2\,T \ln \frac{S_{Br}}{S_{AgBr}}$, worin S_{Br} der Dampfdruck des flüssigen Br, S_{AgBr} derjenige des Br in $AgBr$ bei der Temperatur T ist. Diese Formel ist aber unrichtig; vielmehr ist die elektromotorische Kraft proportional

---

[1]) Studien zur chem. Dyn. nach J. H. van't Hoff: Études de Dyn. Chim. von E. Cohen. Leipzig, W. Engelmann, 1896.

$$T \ln \frac{S_{Br}\, S_{Ag}^2}{4 S_{AgBr}^3} \text{ und } = \frac{T}{23040} \ln \frac{S_{Br}\, S_{Ag}^2}{4 S_{AgBr}^3},$$

wo S_{Ag} die Dampfspannung des Silbers bei T^0.

II.

Die Behauptung des Herrn Luther, dass ihm in Bezug auf die Ableitung der Gesetzmässigkeiten, welche bei Ketten mit verschiedenen Lösungsmitteln auftreten, mit Ausnahme eines einzelnen Spezialfalles die Priorität gebühre, kann ich in keiner Weise als zutreffend anerkennen. Vielmehr lässt sich zeigen, dass meine Behandlungsweise des Gegenstandes umfassender ist, und ferner, dass Herr Luther gerade in einer der Hauptfragen sich im Irrtum befindet. Um eine Lösung der vorliegenden Probleme zu erzielen, hatte ich mir die ganz allgemeine Aufgabe gestellt (Chem. Zeitschr. 4. Jan. 96), die Kräfte zu berechnen, welche bei Gegenschaltung von zwei Lösungen desselben ohne Mittel krystallisierenden Salzes auftreten, wenn diese Mittel verschieden sind. Gegenschaltung ist in dem erweiterten Sinne aufzufassen, wenn direkte Berührung der Lösungen, also auch das Auftreten von Diffusionskräften ausgeschlossen ist (normale Anordnung). Um unvollständige Gleichgewichtszustände auszuschliessen, beschränkte ich mich auf Untersuchung von Fällen, wo die Salze ohne Mittel krystallisieren. Um die elektromotorische Kraft, welche bei Gegeneinanderschaltung zweier Lösungen A und B auftritt, zu berechnen, finde ich die Arbeit, die bei folgendem Vorgang geleistet wird: ich konzentriere isotherm und umkehrbar die Lösung des Äquivalents im Mittel von A zur Sättigung, bringe ein Äquivalent festen Salzes in eine gesättigte Lösung dieses Salzes im Mittel von B und verdünne umkehrbar und isotherm die Lösung, bis die Konzentration von B erreicht ist. Ist die Abhängigkeit des osmotischen Drucks eines Grammmoleküls des Salzes im Mittel von A von der Konzentration gegeben durch $p = f(c)$ und im Mittel von B durch $p = F(c)$; ist ferner C_A die Konzentration in A und C_B diejenige in B, und L_A die Löslichkeit des Salzes in A und L_B diejenige in B, so ist die elektromotorische Kraft bei normaler Anordnung:

$$\pi = \frac{4 \cdot 2}{r} \left[\int_{L_A}^{C_A} f(c) \frac{dc}{c^2} - \int_{L_B}^{C_B} F(c) \frac{dc}{c^2} \right]. \qquad (1)$$

Diese Gleichung schliesst alles ein, was sich über solche Ketten sagen lässt. Offenbar beruht die Ableitung derselben auf der Erkenntnis, dass die freie Energie eines ohne Mittel krystallisierenden gesättigten Salzes

vom Lösungsmittel unabhängig ist; das heisst die Partialdrucke eines solchen Salzes sind über sämtlichen Lösungen gleich. Indem Herr Luther diese Gleichheit leugnet, hat er sich eine zahlenmässige Behandlung der hier in Frage kommenden Probleme unmöglich gemacht. Wäre mein Satz, dass die elektromotorische Kraft gesättigter Lösungen eines ohne Mittel krystallisierenden Salzes vom Mittel unabhängig sei, wie Herr Luther behauptet, „nicht streng richtig", so wäre Gleichung (1) und meine sämtlichen Ableitungen falsch. Dass Herr Luther sich irrt, lässt sich aber an dem von ihm angeführten Beispiel zeigen. Man habe gesättigte Jodlösung in Wasser A und gesättigte Jodlösung in Benzol B. Angenommen, Herr Luther hätte recht, und der Partialdruck des Jods über der Lösung A sei verschieden von demjenigen über B, und zwar sei er etwas grösser, so könnte ich — wir denken uns die Dampfräume über den Lösungen abgeschlossen und mit permeablen Wänden versehen — den Joddampf unter konstantem Druck aus A austreten und umkehrbar und isotherm sich zunächst bis auf denjenigen Druck ausdehnen lassen, welcher dem Jod in B eigen ist. Alsdann trete der Dampf in B ein und kondensiere sich daselbst. Diesen Vorgang kann ich ad infinitum stattfinden lassen, indem ich das sich in B ansammelnde feste Jod immer wieder nach A ohne Arbeit zurückbringe. Bei diesem Vorgang gewinne ich unbegrenzte Arbeitswerte auf Kosten von Wärmeenergie, ohne dass Temperaturdifferenzen beständen. Ich hätte also ein Perpetuum mobile zweiter Art. Dies widerspricht dem zweiten Hauptsatze, und es ist die Annahme, dass die Teildrucke des Jods in A und B voneinander verschieden seien, falsch.

Dann ist aber auch die freie Energie des Jods in beiden Lösungen dieselbe. Stehen zwei solche Lösungen im Verteilungsgleichgewicht, so ist ausserdem die freie Energie von 1 g Wasser in A und B gleich und diejenige von 1 g Benzol in A und B gleich. Steht ein Salz in zwei Phasen im Verteilungsgleichgewicht, so ist die zur Elektrolyse nötige Kraft für beide Phasen identisch. Dieser Satz ist im Lichte meiner Auseinandersetzungen selbstverständlich. Aber meine Betrachtungsweise führt noch weiter, es muss nämlich π in (1) in dem Falle gleich null sein, also:

$$\int_{L_A}^{C_A} f(c)\frac{dc}{c^2} = \int_{L_B}^{C_B} F(c)\frac{dc}{c^2}.$$

In Worten: Stehen zwei Lösungen im Verteilungsgleichgewicht, so sind

die Arbeiten, die einzeln nötig sind, um die Lösungen eines Äquivalentes zur Sättigung zu konzentrieren, einander gleich.

III.

Herr Luther macht auf einige Versehen aufmerksam, die er an meinen Arbeiten entdeckt hat. Zwei Elemente vom Typus:

Metall	Salz in Wasser	Salz in Alkohol	Metall,

welche sich nur durch das Amon unterschieden, hätten nicht, wie ich behauptete, gleiche elektromotorische Kraft. Herrn Luther ist entgangen, dass ich dieses Versehen selbst längst berichtigt habe (Elektroch. Zeitschr. 1896, Heft 6). Ferner meint Herr Luther: „Man darf nicht wie Herr Bucherer schliessen: Weil Salze in Alkohol schwerer löslich sind, als in Wasser, müssen die aus ihnen gebildeten alkoholischen Elemente schwächer sein, als die wässrigen. Allerdings nicht. Das Wort „stets" soll durch „meist" ersetzt werden. Aber Herr Luther begeht doch denselben Fehler, wenn er sagt: Aus dem Umstande, dass alkoholische Elemente schwächer sind, darf man auf die geringere Löslichkeit im Alkohol schliessen. Ein solcher Schluss ist nur gestattet, wenn ausserdem (siehe Gleichung (1)) $f(c) = F(c)$ ist. — Herr Luther ist nicht mit meiner Kritik der Nernstschen Theorie einverstanden. Ich kann leider wegen Raummangels auf diesen Gegenstand hier nicht eingehen und muss mich damit begnügen, auf eine neue Schwierigkeit für diese Theorie aufmerksam zu machen, die bei der Betrachtung von Ketten auftritt, deren Gesetzmässigkeiten der Gegenstand des Prioritätsstreites ist. Man habe zwei gleichkonzentrierte verdünnte Lösungen von $PbCl_2$ in Wasser und in Alkohol. In die Lösungen, die sich berühren, tauchen Bleielektroden. Die trennende Membran sei nur für $PbCl_2$ und seine Dissociations- bezw. Associationsprodukte durchlässig. Da die freie Energie des Salzes in beiden Lösungen nicht gleich ist — es sind nämlich verschiedene Arbeitsleistungen nötig, um umkehrbar und isotherm 1 g $PbCl_2$ in beiden Mitteln zur Sättigung zu konzentrieren — so treten an der Trennungsfläche Diffusionskräfte auf. Wäre nun das Prinzip richtig, dass die an einer Berührungsfläche auftretende Potentialdifferenz proportional ist der an dieser Fläche zu leistenden Arbeit, so bestände thatsächlich zwischen den Lösungen eine Potentialdifferenz. Dagegen bestände gemäss der Nernstschen Theorie an der Berührungsfläche keine Potentialdifferenz, weil die osmotischen Drucke in beiden Lösungen gleich sind. That-

sächlich hat denn auch H. Jones, ein Anhänger der Nernst-Ostwaldschen Theorie, und später Nernst (Jahrbuch der Elektrochemie 1895) Abwesenheit einer Potentialdifferenz angenommen. Hier ist also ein ganz entschiedener Widerspruch mit energetischen Konsequenzen. Da der Nachweis des Bestehens und die Grösse einer Potentialdifferenz Sache der Messung ist, so wäre es möglich, die Existenz der Diffusionskräfte nachzuweisen.

An diesem Beispiel erkennen wir wiederum den Hauptmangel der Nernstschen Theorie, nämlich die Verwendung von fingierten physikalischen Grössen, anstatt von wirklichen. Ist eine elektrochemische Reaktion etwas anderes, als ein chemischer Vorgang, bei dem dadurch Arbeit geleistet wird, dass die aufeinander reagierenden Substanzen von ihrem Anfangsdruck auf sehr kleine Drucke übergehen, welche sie am Ende der Reaktion im Reaktionsgemisch einnehmen?

Wenn Wasserstoff sich mit Chlor vereinigt, so kann ich mir doch diese Reaktion so stattfindend denken, dass mechanische Arbeit geleistet wird. Zu dem Zweck denke ich mir eine Kammer mit *HCl*-Gas gefüllt. An der Kammer sind zwei permeable Wände angebracht zum Einlassen von Chlor und Wasserstoff, und zwar findet der Eintritt der Gase vermittelst Kolbenvorrichtungen in der Weise statt, dass dabei ein Maximum der Arbeit geleistet werde. Offenbar ist die gewonnene Arbeit davon abhängig, bis zu welchem Druck Wasserstoff und Chlor sich ausdehnen können, d. h. abhängig von den Teildrucken dieser **freien** Gase im *HCl*-Gas! nicht vom Gesamtdrucke des *HCl*-Gases! Jemand, dem der Mechanismus dieser arbeitenden Maschine verborgen ist, und der nun sieht, wie Chlor und Wasserstoff verschwindet und *HCl*-Gas entweicht — die geringen Mengen von freiem Chlor und freiem Wasserstoff im entweichenden *HCl*, die doch so wesentlich sind, entgehen ihm natürlich — wird nun eine Hypothese aufstellen. Dem Chlor und dem Wasserstoff wird er eine Verbindungstension zuschreiben, die in einer a priori nicht feststellbaren Weise von dem Druck und der Temperatur abhängt, und von dieser Verbindungstension, dem Gesamtdruck des *HCl*-Gases und der Temperatur, wird er die Arbeitsleistung der Maschine abhängig machen. Und auf diese Weise wird es ihm gelingen, eine beschränkte Zahl von Erscheinungen zahlenmässig zu beschreiben. Der Eingeweihte hingegen wird geltend machen, dass trotz dieser Hypothesen das wahre Wesen der Maschine vollkommen dem Betreffenden verborgen geblieben ist, dass er nur den kleinsten Teil der Erscheinungen zahlenmässig beherrschen wird, und dass er mit seiner Hypothese bald zu Konsequenzen gelangen wird, welche die Erfahrung

negiert. Genau so verhält es sich mit der Nernstschen Hypothese. Auch Nernst übersieht vollkommen, dass es in Wirklichkeit nicht auf den osmotischen d. h. den Gesamtdruck ankommt, sondern auf die äusserst geringen Partialdrucke der im Elektrolyten und in der dampfförmigen Phase anwesenden ausscheidbaren freien Gase, und ferner auf die Gasdrucke bezw. Dampfdrucke der Elektrodengase bezw. Elektrodensubstanzen. Daran ist kein Zweifel: den Anhängern der Nernstschen Hypothese sowie allgemein der Arrheniusschen Dissociationstheorie wird das Wesen eines elektrochemischen Vorgangs stets verborgen bleiben. Ein Festhalten an diesen irrigen Anschauungen ist gleichbedeutend mit einem Verzicht auf die vollständige quantitative Beschreibung elektrolytischer Erscheinungen.

Die Schmelzpunktserniedrigung des Magnesiumchlorids durch Zusatz von Fremdkörpern.

Von

J. H. van't Hoff und **H. M. Dawson.**

Zweck der Untersuchung.

Anschliessend an eine umfassendere Untersuchung der Verhältnisse, welche bei der Bildung von Salzlagern, speziell des Stassfurter Salzlagers obgewaltet haben[1]), stellte sich auch die Frage nach der Löslichkeit der dort hauptsächlich in Betracht kommenden Salze in Magnesiumchlorid haltenden Flüssigkeiten. Einen Anhaltspunkt in dieser Beziehung gab die Löslichkeit in geschmolzenem Chlormagnesium ($MgCl_2.6H_2O$), und es stellte sich heraus, dass aus dessen Schmelzpunktserniedrigung die verlangten Daten hervorgehen. Die Arbeit schliesst sich also anderseits derjenigen von Löwenherz[2]) über die entsprechende Erscheinung bei Glaubersalz an.

I. Schmelzpunkt von $MgCl_2.6H_2O$ und Zusammensetzung der entstandenen Schmelze.

Dieses grundlegende Ergebnis ist der Arbeit von van't Hoff und Meyerhoffer entnommen, wonach Magnesiumchloridhexahydrat bei 116·67° schmilzt, unter Bildung einer Schmelze von der Zusammensetzung $MgCl_2 6{\cdot}18H_2O$ und Ausscheidung von der entsprechenden Menge $MgCl_2.4H_2O$. Es sei hinzugefügt, dass der betreffende Punkt 116·67° sich nur dann herausstellt, falls eine erhebliche Menge des Salzes $MgCl_2.4H_2O$ vorhanden ist. Deshalb wurde das $MgCl_2.6H_2O$ vor dem Gebrauch eines kleinen Teiles seines Wassers beraubt durch Schmelzen und Erhitzen bis etwas oberhalb des Schmelzpunktes.

Die Versuchsanordnung entspricht derjenigen, welche von Dr. Meyerhoffer in dieser Zeitschrift (4) **22**, 619 beschrieben wird.

---

[1]) Van't Hoff und Meyerhoffer: Sitz.-Ber. der königl. preuss. Akademie der Wiss. 1897, Seite 69, 137 und 157.

[2]) Diese Zeitschr. **18**, 70.

II. Zusatz von Nichtelektrolyten, Bestimmung der molekularen Schmelzpunktserniedrigung.

Wie sich aus der oben erwähnten Arbeit von Löwenherz mit Glaubersalz ergiebt, zeigen sich beim Zusatz von Fremdkörpern zu einem geschmolzenen Salzhydrate die Regelmässigkeiten, welche in Bezug auf Schmelzerniedrigung bei einfachen Substanzen aufzuweisen sind. Auch hier zeigte sich die sogenannte molekulare Schmelzpunkterniedrigung als eine Konstante, die demnach an einem geeigneten Körper festzustellen war. Für derartige Bestimmungen sind in erster Linie organische Verbindungen zu wählen, da dieselben bekanntlich die Normalerniedrigung zeigen. Löwenherz benutzte Harnstoff, Glykokoll, Traubenzucker, Formamid und Glycerin, und so wurde auch in unsern Versuchen zunächst Harnstoff angewandt.

a. Versuch mit Harnstoff.

Diese Substanz, wiewohl sie der Einwirkung von geschmolzenem Magnesiumchloridhydrat nicht widersteht, gab dennoch bei der Anfangsbestimmung einen ziemlich brauchbaren Wert.

Im nachfolgenden verzeichnen wir zunächst die zugesetzte Menge (a), dann die Temperaturerniedrigung (t) und schliesslich die molekulare Erniedrigung, d. i. die mit dem Mol.-Gewicht der zugesetzten Substanz multiplizierte Erniedrigung für die Lösung, welche durch 1 Teil Substanz auf 100 Lösungsmittel entsteht. Es sei hinzugefügt, dass zur Berechnung dieser molekularen Erniedrigung die Menge des Lösungsmittels eine bekannte sein muss; dieselbe wurde aus dem Gesamtgewicht berechnet, unter Zugrundelegung der bekannten oben angeführten Zusammensetzung der Schmelze. So z. B. war bei einem Versuch 127·09 g im ganzen angewandt; die Zusammensetzung (nach völligem Schmelzen) ergab sich als $MgCl_2\,5{\cdot}93\,H_2O$, also berechnete Menge an geschmolzener Substanz nach:

$$MgCl_2\,5{\cdot}93\,H_2O = x\,MgCl_2\,6{\cdot}18\,H_2O + (1-x)\,MgCl_2\,4\,H_2O$$

$$5{\cdot}93 = 6{\cdot}18x + 4(1-x)$$

$$x = 0{\cdot}885,$$

wonach die geschmolzene Menge

$$0{\cdot}885\,\frac{95{\cdot}4 + 6{\cdot}18 \times 18}{95{\cdot}4 + 5{\cdot}93 \times 18}\,127{\cdot}09 = 115.$$

Nr. 1. 136·6 g $MgCl_2\,5{\cdot}94\,H_2O$

entsprechend 123·9 g $MgCl_2\,6{\cdot}18\,H_2O$

g Harnstoff (a)	Erniedrigung (t)	Mol. Erniedrigung $\frac{60\,t \times 124.2\,a}{100\,a}$
0·2858	0·3007°	78·4

Bei der zweiten zugesetzten Menge, im ganzen 0·5974 g, stieg die anfangs beobachtete, dem vorigen Wert entsprechende Erniedrigung von 0·602 (molekulare Erniedrigung = 75·1) bedeutend, allmählich bis sogar 0·748° nach zwei Stunden an, was wahrscheinlich einem Zerfall des Harnstoffs unter Aufnahme von Wasser zuzuschreiben ist.

b. Versuche mit Glycerin.

Diese Substanz eignete sich vollkommen:

122·27 g $MgCl_2$ 5·89 H_2O

entsprechend 108·7 g $MgCl_2$ 6·18 H_2O.

Hier sei bemerkt, dass Glycerin mit dem Öl, das zur Vorbeugung von Wasserverlust in sämtlichen Versuchen übergeschichtet wurde, eine Emulsion bildet, und deshalb im nachstehenden Versuche das Öl durch Paraffin ersetzt wurde[1]).

g Glycerin (a)	Erniedrigung (t)	Mol. Erniedrig. $\frac{92\,t\,(108.7 + 0.336\,a)}{93.6\,a}$
0·4019	0·2923°	77·8
0·7289	0·5212	76·5
1·1389	0·8071	76

Die Menge von geschmolzenem Salze, welche ursprünglich 108·7 g betrug, wurde durch das im Glycerin befindliche Wasser um etwas gehoben, nach der Gleichung:

$$MgCl_2.4\,H_2O + 2{\cdot}18\,H_2O = MgCl_2\;6{\cdot}18\,H_2O,$$

wonach 2·18 × 18 Wasser 206·7 g Schmelze erzeugt und also a-Glycerin

$$a \times 0{\cdot}064\,\frac{206{\cdot}7}{2{\cdot}18 \times 18} = 0{\cdot}336\,a.$$

Wir können also als Mittelwert für die molekulare Erniedrigung 76·5 annehmen.

III. Versuche mit Chlorkalium.

No. 1. 127·09 g $MgCl_2$ 5·93 H_2O

entsprechend 115 g $MgCl_2$ 6·18 H_2O.

g KCl (a)	Erniedrigung (t)	Mol. Erniedrigung $\frac{74.6\,t \times 115}{100.\,a}$
0·1488	0·1318°	76·0
0·3118	0·282	77·6
0·4458	0·3975	76·5
0·5563	0·494	76·2

[1]) Das Glycerin hatte ein spezifisches Gewicht von 1·2506 bei 13·2°, was nach Gerlach (Landolt-Börnstein, Seite 230) einem Gehalt von 93·6% entspricht.

g KCl (a)	Erniedrigung (t)	Mol. Erniedrigung
0·6895	0·611	76
0·8147	0·718	75·6
0·9224	0·800	74·4
1·0454	0·882	72·4
1·1598	0·959	70·9
1·4592 (Überschuss)	0·967 (Maximum)	

No. 2. 122·67 g $MgCl_2$ $5{\cdot}83 H_2O$

entsprechend 106·2 g $MgCl_2$ $6{\cdot}18 H_2O$.

0·2612	0·249	75·5
0·4852	0·458	74·8

No. 3. Hier wurde nur die Maximalerniedrigung bestimmt und entsprechend dem Ergebnis von No. 1 (0·967°) zu 0·963° gefunden.

Die Beobachtungen zeigen zunächst, dass ClK die normale Schmelzpunkterniedrigung veranlasst.

Dann aber lässt sich aus dem Mittel der Maximalwerte 0·965 die Löslichkeit bei der betreffenden Temperatur 116·67° — 0·965° = 115·7° bestimmen, indem für die molekulare Erniedrigung eine geeignete Wahl getroffen wird. Zwar wechselt dieselbe zwischen 77·6 und 74·4, d. i. um etwa 4% ab; da es sich aber um eine geringe Löslichkeit handelt, so kommt für unsern Zweck diese Verschiedenheit kaum in Betracht. Wir nehmen also 76 als Mittelzahl und berechnen als Formel der gesättigten Lösung:

$$MgCl_2\ 0{\cdot}026 KCl\ 6{\cdot}18 H_2O.$$

Die durch Aufnahme von KCl und Temperaturabnahme bedingte kleine Änderung der Wassermenge ist offenbar vernachlässigt.

IV. Versuche mit Chlornatrium.

Nr. 1. 144 g $MgCl_2$ $5{\cdot}87 H_2O$

entsprechend 127 g $MgCl_2$ $6{\cdot}18 H_2O$.

g $NaCl$ (a)	Erniedrigung (t)	Mol. Erniedrigung $\frac{58.6 t \times 127}{100 a}$
0·1597	0·1678	78·2
0·3359	0·3338	73·9
0·4933	0·4793	72·3
Überschuss	0·509 (Maximum)	

Nr. 2. 107·58 g $MgCl_2$ $5{\cdot}93 H_2O$

entsprechend 97·38 g $MgCl_2$ $6{\cdot}18 H_2O$.

0·1719	0·2296	79·1

Nr. 3. Hier wurde die Maximalerniedrigung bestimmt und entsprechend dem Ergebnis von Nr. 1 (0·509°) zu 0·506° gefunden.

Chlornatrium zeigt also ebenfalls normale Schmelzpunktserniedrigung. Aus dem Mittel der Maximalwerte (0·5075) wird, unter Zugrundelegung der obigen Zahl 76 als molekulare Erniedrigung, die Löslichkeit bei $116{\cdot}67^{\circ} - 0{\cdot}51^{\circ} = 116{\cdot}16^{\circ}$ berechnet, die durch folgende Formel ausgedrückt wird: $MgCl_2\ 0{\cdot}014\ NaCl\ 6{\cdot}18\,H_2O$.

V. Versuche mit $MgSO_4 . 7\,H_2O$.

Nr. 1. 116·08 g $MgCl_2\ 5{\cdot}91\,H_2O$

entsprechend $(104 + 2{\cdot}68a)$ g $MgCl_2\ 6{\cdot}18\,H_2O$.

Bei dieser Berechnung der geschmolzenen Menge ist angenommen, dass das im Magnesiumsulfat vorhandene Wasser eine entsprechende Menge von $MgCl_2 . 4\,H_2O$ in $MgCl_2\ 6{\cdot}18\,H_2O$ verwandelt, nach der Gleichung:

$$x\,MgCl_2 . 4\,H_2O + MgSO_4\ 6{\cdot}98\,H_2O = MgSO_4 + x\,MgCl_2\ 6{\cdot}18\,H_2O.$$

g $MgSO_4\,6{\cdot}983\,H_2O\ (a)$	Erniedrigung (t)	Mol. Erniedr. $\frac{246.2\,t\,(104.2 + 2.68\,a)}{100\,a}$
0·8168	0·1972°	63·2
1·6410	0·3729	60·8
2·4072	0·5261	59·6

Nr. 2. 122·07 g $MgCl_2\ 5{\cdot}95\,H_2O$

entsprechend $111{\cdot}4 + 2{\cdot}68\,a$ g $MgCl_2\ 6{\cdot}18\,H_2O$.

0·7308	0·1774	67·7
1·4168	0·3176	63·6
2·0891	0·4815	66·3

Auffallend ist, dass, während ClK und $ClNa$ sehr genau den normalen Wert 76 für die molekulare Erniedrigung zeigen, dasselbe bei Magnesiumsulfat nicht der Fall ist; auch war es hier bedeutend schwieriger, konstante Werte zu erhalten; dieselben schienen sich etwas abhängig zu zeigen von der Schnelligkeit, mit der gearbeitet wurde, und stiegen mit ihr; speziell drückte Unterkühlung das betreffende Resultat herab. Im letzten Versuch wurde diese Fehlerquelle möglichst vermieden. Es muss dahin gestellt bleiben, ob dieser kleinere Molekularwert mit irgend einer Polymerisation im Magnesiumsulfat zusammenhängt, oder mit beginnender Kieseritausscheidung.

VI. Versuche mit $MgSO_4$. Die Kieseritausscheidung.

Bei der Bestimmung der Maximalerniedrigung im Falle des Magnesiumsulfats fiel es auf, dass die Erniedrigung bei fortwährendem teilweisem Erstarren und Schmelzen unter anhaltendem Rühren abnahm. Diese Abnahme wurde durch Ausscheidung des Magnesiumsulfats in

Form von Kieserit veranlasst; mehrere Stunden zeigten sich nötig, um dieselbe völlig zu bewirken, was speziell durch teilweises Erstarren begünstigt wurde. So zeigte sich z. B., dass eine Erniedrigung von 0·432° nach $2^1/_2$ Stunden auf null gesunken war. Folgende Zahlen geben das allmähliche Ansteigen des Schmelzpunkts an:

Ohne Magnesiumsulfatzusatz: 5·14°

$MgSO_4$-Konzentration = 0·008509 g-Mol pro 100 g Lösungsmittel:

4·724° 4·732° 4·74 ° 4·75 ° 4·754°*

4·862°* 4·941°* 5·032°* 5·124°* 5·139°* 5·139°* 5·14°

Nach jeder mit * bezeichneten Schmelzpunktsablesung entfernte man zum Zweck teilweisen Erstarrens bei diesen Messungen den Heizapparat für 4—6 Minuten, bevor das Magnesiumchlorid wieder geschmolzen wurde.

Bei einem andern Versuch wurde die Lösung nach eingetretener Kieseritausscheidung durch ein Ölbad um etwa 1° oberhalb Schmelztemperatur gehalten. Nach $2^1/_2$ Stunden war der Schmelzpunkt nur um 0·035° gestiegen. Dies zeigt den grossen Einfluss des wiederholten teilweisen Erstarrens auf die Schnelligkeit der Kieseritausscheidung. Damit ist gleichzeitig festgestellt, dass die Löslichkeit von Magnesiumsulfat nur eine vorübergehende ist und schliesslich das aufgenommene Sulfat quantitativ als Kieserit ausgeschieden wird. Dass es sich in diesem Falle um Kieserit handelt, geht daraus hervor, dass $MgCl_2.6H_2O$ schon in der Kälte $MgSO_4.7H_2O$ in $MgSO_4.6H_2O$ überführt und wenig oberhalb Zimmertempertur letzteres in Kieserit verwandelt.

VII. Versuche mit Kaliumsulfat.

Die Beobachtung der vollständigen Sulfatausfällung bei Anwendung von Magnesiumsulfat machte schon von vornherein wahrscheinlich, dass jedes andere Sulfat zu einer entsprechenden Kieseritausscheidung führen würde. Solches war denn auch beim Kaliumsulfat entschieden der Fall. Nachdem im Laufe des Tages allmählich etwa 2 g K_2SO_4 in 138·06 g $MgCl_2$ 5·93 H_2O eingetragen waren, und dadurch eine Erniedrigung von 1·32° erzielt worden war, fing gegen Morgen des nächsten Tages der Schmelzpunkt allmählich zu steigen an, welche Erscheinung 5 Stunden anhielt, bis schliesslich die Erniedrigung auf 1·001° gesunken war, eine Zahl, die der bei Chlorkalium gefundenen 0·965° fast völlig entspricht, wonach also das Zusammenbringen von Magnesiumchlorid mit Kaliumsulfat unter Ausscheidung von Kieserit zu einer an Chlorkalium gesättigten Magnesiumchloridlösung führt.

Folgende Zahlen zeigen das Steigen des Schmelzpunktes der Lösung:

Zeit	Schmelzpunkt[1]
Ohne Kaliumsulfatzusatz	4·977°
1 St. 15 Min.	3·707
1 „ 45 „	3·772
2 „ 15 „	3·814
3 „	3·876
3 „ 30 „	3·911
4 „ 15 „	3·937
5 „	3·971
5 „ 30 „	4·000
6 „	4·013
6 „ 45 „	4·011

Bei diesen Messungen wurde nach jeder Ablesung des Schmelzpunkts der Heizapparat während sechs bis acht Minuten entfernt, wobei erhebliches Erstarren stattfand.

Ein zweiter Versuch gab folgendes:

	Schmelzpunkt der Lösung
Ohne Kaliumsulfatzusatz	5·248
Zusatz von 0·1997 g K_2SO_4	5·02
Zusatz von 1·408 g K_2SO_4 (nicht vollst. gelöst)	4
Nach wiederholtem, teilweisem Erstarren	4·296

Die Erniedrigung 1·295 (korrigiert) war also nach fünfmaliger 10 Minuten langer Abkühlung auf 0·988 gesunken (*KCl* 0·965°). Nach Zufügung von 0·4 g *KCl* blieb der Schmelzpunkt ungeändert (4·295), woraus hervorgeht, dass es sich hier um eine an *KCl* gesättigte Lösung handelt.

Unter diesen Umständen ist die Bestimmung der molekularen Erniedrigung beim Kaliumsulfat ganz wie beim Magnesiumsulfat etwas unsicher, da Sulfat auch schon während des Versuches sich ausscheiden kann. Folgende diesbezügliche Zahlen seien dennoch angeführt mit der Bemerkung, dass es durch die sehr langsame Auflösung des Kaliumsulfats äusserst schwierig ist, vollständige Lösung zu erreichen.

No. 1. 117·88 g $MgCl_2$ 6·00 H_2O
entsprechend 109·9 g $MgCl_2$ 6·104 H_2O.

---

[1] Diese Zahlen sind die an der Beckmannschen Skala unmittelbar abgelesenen. In sämtlichen Anwendungen sind die beobachteten Erniedrigungen infolge des im oberen Gefäss befindlichen Quecksilbers und herausragenden Quecksilberfadens nach der Tabelle von Grützmacher (Zeitschrift für Glasinstrumenten-Industrie 5, 9) korrigiert worden.

g K_2SO_4 (a)	Erniedrigung (t)	Mol. Erniedrigung $\frac{174.3\,t\,.\,109.9}{100\,a}$
0·2064	0·2484	230·5
0·2667	0·3221	231·3
0·4064	0·4894	230·6
0·7235	0·8565	226·7
1·1717	1·338	218·6
1·6010	1·397	

No. 2. 135·96 g $MgCl_2$ 5·91 H_2O
entsprechend 122 g $MgCl_2$ 6·18 H_2O.

0·3300	0·3569	229·9
0·6633	0·6944	222·6
0·9380	0·9690	219·7

No. 3. 125·92 g $MgCl_2$ 5·99 H_2O
entsprechend 116·9 g $MgCl_2$ 6·18 H_2O.

0·1305	0·1511	236

Die anfangs erhaltene molekulare Erniedrigung, im Mittel 230, entspricht also genau dem dreifachen Normalwert 76. Zwei Erklärungen lassen sich hierfür geben.

Zunächst, dass K_2SO_4 in drei Ionen gespalten ist. Zweitens, dass es sich mit $MgCl_2$ in $2\,KCl$ und $MgSO_4$ umgewandelt hat. Letzteres ist indessen weniger wahrscheinlich, da die gefundene molekulare Erniedrigung nicht genau der Summe der von $2\,KCl$ und $MgSO_4$ bewirkten entspricht.

Folgende Zahlen, welche den beiden Möglichkeiten entsprechen, sind durch graphische Interpolation erhalten worden.

g-Mol zugesetzte Subst. an 100 g Lösungsmittel	K_2SO_4	$3\,KCl$	$2\,KCl + MgSO_4$
0·003	226·4	3 . 75·5 = 226·5	151 + 65·3 = 216·3
0·005	221·4	3 . 75·5 = 226·5	151 + 64 = 215

Es sei nur erwähnt, dass wegen der in beiden Fällen möglichen Kieseritausscheidung und des grossen Unterschiedes zwischen den Auflösungsgeschwindigkeiten bei K_2SO_4 und $MgSO_4$ eine genaue Vergleichung ziemlich schwierig ist.

VIII. Versuche mit Kaïnit.

Aus den Beobachtungen an Magnesiumsulfat und Chlorkalium könnten die entsprechenden Erscheinungen bei Kaïnit ($MgSO_4 . KCl . 3\,H_2O$) mit ziemlich grosser Sicherheit vorausgesehen werden.

Bei dem folgenden Versuche wurde Kaïnit in kleinen Mengen von je ca. 0·5 g der Lösung zugesetzt, bis man die durch Kieseritausschei-

dung verursachte Schmelzpunktserhöhung beobachtete. Das Thermometer wurde dann aus der Lösung gehoben, so dass das Quecksilbergefäss gerade in die Ölschicht eintauchte, und ein Ölbad, dessen Temperatur etwa 10° unterhalb Schmelztemperatur war, um den Apparat gestellt, wobei langsames Erstarren stattfand; nach zwei Stunden bereitete man sich die Lösung zur nochmaligen Ablesung des Schmelzpunkts vor, indem die festgewordene Masse durch vorsichtige Erwärmung wieder geschmolzen wurde.

Folgende Tabelle enthält die betreffenden Zahlen.

	Schmelzpunkt[1]	Erniedrigung	Korrig. Erniedrigung
Ohne Kaïnitzusatz	4·951	—	—
Grösste beob. Erniedrigung	3·660	1·291°	1·34°
Nach dem Erstarren	4·02	0·931	0·966

Der Endwert 0·966° entspricht vollständig dem bei Chlorkalium gefundenen (0·965°), wonach auch das Zusammenbringen von Magnesiumchlorid mit Kaïnit unter Ausscheidung von Kieserit zu einer an Chlorkalium gesättigten Magnesiumchloridlösung führt.

Nr. 1. 130·7 g $MgCl_2 5{\cdot}89 H_2O$
entsprechend 116·2 g $MgCl_2 6{\cdot}18 H_2O$.

Zusammensetzung des Kaïnits $MgSO_4 . 0{\cdot}962 KCl . 0{\cdot}0175 MgCl_2 . 2{\cdot}71 H_2O$.

g Kaïnit (a)	Erniedrigung (t)	Menge d. Lösungsm.	Mol. Erndg.	$\frac{242.7 t\,(116.2 + 1.06 a)}{100 a}$
0·55	0·2584	116·8	133·1	
1·0571	0·4991	117·3	134·4	
1·6236	0.7326	117·9	129·1	
2·0864	0·9122	118·4	125·6	
2·5686	1·076	118·9	120·9	
3·1169	1·247	119·5	115·9	84·4
3·6899	1·413	120·1	111·6	

Nr. 2. 137·07 g $MgCl_2 5{\cdot}91 H_2O$
entsprechend 122·9 g $MgCl_2 6{\cdot}18 H_2O$.

g Kaïnit (a)	Erniedrigung (t)	Menge d. Lösungsm.	Mol. Erndg.	
0·54	0·248	123·5	137·6	
1·0549	0·4794	124	136·8	
1·5522	0·6995	124·6	136·2	
2·0466	0·8884	125·1	131·7	
2·6458	1·098	125·7	126·6	80·7
3·2047	1·245	126·3	119	

Nach den oben gegebenen Zahlen nimmt offenbar die Molekularerniedrigung mit zunehmender Konzentration des Kaïnits ab und nähert

[1]) Die hier gegebenen Schmelzpunkte sind die an der Beckmannschen Skala abgelesenen.

sich mit den für die zuletzt zugesetzten Mengen gefundenen Zahlen 84·3 und 80·7 dem Wert 76, der bei Chlorkalium gefunden war.

In der folgenden Tabelle sind die bei Kaïnit einerseits und bei Chlorkalium und Magnesiumsulfat andererseits erhaltenen Resultate verglichen:

g-Mol zugesetzte Subst. an 100 g Lösungsmittel	KCl	$MgSO_4$	$0{\cdot}962\,KCl + MgSO_4$	Kaïnit
0·003	75·5	65·3	72·6 + 65·3 = 137·9	135·2
0·005	75·5	64	72·6 + 64 = 136·6	133·6

Die Bestimmung der molekularen Erniedrigung bei Magnesiumsulfat und Kaïnit wird durch deren schnelle Auflösung in der Magnesiumchloridlösung bedeutend erleichtert. Chlorkalium, Chlornatrium und besonders Kaliumsulfat lösen sich im Gegenteil sehr langsam, und es ist beständiges Rühren während einer oder mehrerer Stunden notwendig, um diese Salze vollständig in Lösung zu bringen. Es sei noch bemerkt, dass Bittersalz und Kaïnit die einzigen der oben erwähnten Substanzen sind, die Krystallwasser enthalten. Wahrscheinlich muss man also die Eigenschaft des raschen Auflösens in der Magnesiumchloridlösung dem erhaltenen Krystallwasser zuschreiben.

IX. Versuche mit $MgBr_2.6H_2O$.

Vollständigkeitshalber ist schliesslich noch eine Reihe mit Magnesiumbromid durchgeführt.

Nr. 1. 136·93 g $MgCl_2$ $5{\cdot}94\,H_2O$
entsprechend 124·5 g $MgCl_2$ $6{\cdot}18\,H_2O$.

Zusammensetzung des Magnesiumbromids $MgBr_2.6{\cdot}56\,H_2O$ (Mol.-Gew. 302·5)

g Magnesiumbromid (a)	Erniedrigung (t)	Mol. Erniedrigung $\frac{302.5\,t \times 124.3}{100\,a}$
0·5926	0·0403	25·5
1·8361	0·1214	24·8

Nr. 2. 136·64 g $MgCl_2$ $5{\cdot}94\,H_2O$
entsprechend 124·2 g $MgCl_2$ $6{\cdot}18\,H_2O$.

Zusammensetzung des Brommagnesiums $MgBr_2.6{\cdot}54\,H_2O$ (Mol.-Gew. 302·1)

g $MgBr_2.6{\cdot}54\,H_2O$	Erniedrigung	Mol. Erniedrigung
2·3469	0·1344	21·5

Die bedeutend kleinere molekulare Erniedrigung entspricht wohl dem isomorphen Sichausscheiden von Bromid und Chlorid.

Zusammenfassung.

Als Hauptergebnis stellt sich folgendes heraus:

1. Die molekulare Erniedrigung im geschmolzenen Magnesiumchloridhexahydrat ist 76.

2. KCl zeigt denselben Wert 76.

3. Die gesättigte Lösung von KCl in $MgCl_2$ $6{\cdot}18H_2O$ entspricht bei 116° der Formel $MgCl_2$ $0{\cdot}026KCl$ $6{\cdot}18H_2O$.

4. $NaCl$ zeigt den normalen Wert 76.

5. Die gesättigte Lösung von $NaCl$ in $MgCl_2$ $6{\cdot}18H_2O$ entspricht bei 116° der Formel $MgCl_2$ $0{\cdot}014NaCl$ $6{\cdot}18H_2O$.

6. $MgSO_4.7H_2O$ löst sich anfangs in geschmolzenem Magnesiumchlorid sehr leicht auf, scheidet sich dann aber fast quantitativ als Kieserit aus.

7. K_2SO_4 zeigt anfangs den dreifachen Normalwert, dann aber scheidet sich Kieserit aus, und eine an KCl gesättigte Lösung bleibt zurück.

8. Kaïnit entspricht in der Lösung der Summe von $MgSO_4$ und KCl.

Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrössen. V.[1])

(Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

Von

Ernst Beckmann.

(Mit 4 Figuren im Text.)

1. Zur Kenntnis fester Lösungen.

(In Gemeinschaft mit C. Schulten.)

Wenn bei der Anwendung der Gefriermethode statt des reinen Lösungsmittels eine feste Lösung ausfriert, so müssen die erhaltenen Molekulargewichte zu hoch ausfallen. Umgekehrt wurde in einer früheren Mitteilung[2]) der Nachweis erbracht, dass Jod, welches in Benzol zu hohes Molekulargewicht liefert, sich mit Benzol als feste Lösung abscheidet. Der Nachweis ist durch direkte Analyse der abgeschiedenen Krystalle geführt worden. Zur Bestimmung der Mutterlauge in denselben diente nach Bijlert der Zusatz eines dritten Körpers zur Lösung, welcher selbst keine feste Lösung bildet.

Zur Untersuchung kamen zunächst einige Körper, von denen man nach Dampfdichte, Siedepunktserhöhung etc. annehmen durfte, dass ihr anomal hohes Molekulargewicht auf Association beruht (Essigsäure, Benzoësäure und α-Benzaldoxim in Benzollösung). Sodann wurde das Verhalten von Thiophen in Benzol geprüft.

Als sogen. dritter Körper diente in allen Fällen Bromoform. Dasselbe wurde der Bestimmung zugänglich gemacht durch zweistündiges Erhitzen von 4—5 g Krystallmasse mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohre auf 120°.

Das Brom ist in salpetersaurer Lösung entweder titrimetrisch nach Volhard oder gewichtanalytisch bestimmt worden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 239. Abhandl. IV.

[2]) Diese Zeitschr. **17**, 107. Abhandl. II.

A. Eisessig in Benzol.

Vorversuch. Die Brauchbarkeit des Bromoforms als dritter Körper ergiebt sich daraus, dass dieser in Benzol bei Gegenwart von Eisessig normales Molekulargewicht zeigt.

% Eisessig	% Bromoform	Depression Δ	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet
2·59	—	1·063	122	60
—	2·44	0·49	249	253
—	3·77	0·764	247	253

Wie dieser Versuch nebenbei ergiebt, ist die Molekulargrösse des Eisessigs in Benzol, wie bekannt, etwa doppelt normal. Die Gewinnung der abgeschiedenen Krystallmasse geschah hier und bei den folgenden Versuchen durch Zentrifugieren in der von Beckmann und Stock angegebenen Weise[1]).

a. Zusammensetzung der Lösung.

	I.	II.	III.
Eisessig (titriert)	3·32%	4·32%	6·74%
Bromoform (titriert)	3·35	2·32	2·36
Auf 100 Bromoform vorhandener Eisessig	99	186	285

b. Zusammensetzung der Krystallmasse.

	I.	II.	III.
Krystallmasse aus 50 g Benzol	5·40 g	8·35 g	6·14 g
Eisessig (titriert)	1·19%	3·02%	4·36
Bromoform (titriert)	1·17	1·58	1·41
Auf 100 Bromoform vorhandener Eisessig	102	191	308

Unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Fehler sind in den Krystallen Bromoform und Eisessig in demselben Verhältnis vorhanden wie in der Mutterlauge; eine feste Lösung von Eisessig in Benzol ist mithin nicht entstanden.

B. Benzoësäure in Benzol.

Wie die nachfolgenden Zahlen zeigen, hat sich auch hier keine feste Lösung der Säure in Benzol gebildet.

a. Zusammensetzung der Lösung.

	I.	II.	III.
Benzoësäure (titriert)	1·02%	2 %	4·15%
Bromoform (titriert)	2·15	2·14	2·05
Auf 100 Bromoform vorhand. Benzoësäure	47	94	203

---

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 122 (1895).

b. Zusammensetzung der Krystallmasse.

Krystallmasse aus 50 g Benzollösung	5·11 g	6·18 g	7·86 g
Benzoësäure (titriert)	0·5 %	0·97%	1·79%
Bromoform (titriert)	1·02	0·99	0·76
Auf 100 Bromoform vorhand. Benzoësäure	49	97	237

C. α-Benzaldoxim vom Smp. 33° in Benzol.

Auch die zu hohen Werte, welche α-Benzaldoxim in Benzol geliefert hat, sind, wie nachfolgende Ergebnisse wahrscheinlich machen, nicht auf die Bildung von festen Lösungen, sondern auf Association zurückzuführen.

Die quantitative Bestimmung des α-Benzaldoxims gelang vermittelst der von M. Krüger[1]) angegebenen Methode, Nitro- und Nitrosoverbindungen mit Zinnchlorür zu reduzieren und sodann den Stickstoff nach dem Prinzip von Kjeldahl zu bestimmen.

Vorversuch. Ungefähr 5 ccm der Lösung des Benzaldoxims in Benzol wurden im geschlossenen Rohre drei Stunden mit 10 ccm Zinnchlorürlösung (150 g Zinnchlorür pro Liter mit gasförmiger Salzsäure gesättigt) im Wasserbade erhitzt. Nach dem Überfüllen in einen Kolben von 150 ccm Inhalt und nach dem Vertreiben des Benzols wurde mit Schwefelsäure unter Zusatz von überschüssigem Kaliumdichromat oxydiert und das Ammoniak mit Kalilauge in $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure destilliert.

Angewandt 0·3062 g α-Benzaldoxim.
Gefunden 0·3080 g α-Benzaldoxim.

a. Zusammensetzung der Lösung.

α-Benzaldoxim	4·66%
Bromoform (titriert)	3·94
Auf 100 Bromoform vorhandenes Benzaldoxim	118

b. Zusammensetzung der Krystallmasse.

Krystallmasse aus 50 g Benzollösung	11·46 g
α-Benzaldoxim	1·81%
Bromoform (titriert)	1·38
Auf 100 Bromoform vorhandenes α-Benzaldoxim	132

D. Thiophen in Benzol.

Bereits van Bijlert hat nachzuweisen versucht, dass Thiophen mit Benzol eine feste Lösung bildet. Er konnte aber zu keinem sicheren Resultat gelangen, weil ihm für die Abtrennung der Krystalle und die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 609 u. 1633 (1894).

Bestimmung des Thiophens keine geeignete Methode zur Verfügung stand, weiterhin aber als dritter Körper Jod zur Verwendung kam, von welchem Paternò und Nasini irrtümlich angegeben hatten, dass es in Benzol normale Werte liefere, während diese thatsächlich durch Entstehen fester Lösungen stark erhöht sind.

Durch Gefrierversuche wurden für Thiophen in Benzol (Konstante = 50) die folgenden Werte erhalten:

% Thiophen	Depression Δ	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet
0·51	0·192	133	83·8
1·12	0·422	133	—
2·16	0·812	133	—
3·25	1·213	134	—

Die Konstanz der bei verschiedenen Konzentrationen gefundenen Molekularwerte weist darauf hin, dass in einer etwa entstehenden festen Lösung die Molekulargrösse des Thiophens dieselbe ist wie in der flüssigen Lösung. Nach den früheren Auseinandersetzungen von Beckmann und Stock ergiebt sich unter diesen Umständen das wahre Molekulargewicht nach der Formel: $m = \frac{(g_2 - g_1)}{\Delta} \cdot \Gamma$, worin bedeuten

m = Molekulargewicht,
Γ = molekulare Gefrierpunktserniedrigung,
Δ = gefundene Gefrierpunktserniedrigung,
g_2 = mittlere Konzentration der Lösung während der Abscheidung in Grammen auf 100 g Lösungsmittel,
g_1 = Konzentration der festen Lösung.

Aus der obigen Formel leitet sich die folgende ab: $m = \frac{g_2 \cdot (1 - \alpha)\,\Gamma}{\Delta}$, worin für $\frac{g_1}{g_2}$, d. h. für das Verhältnis der Konzentrationen der festen und der flüssigen Lösung die konstante Grösse α gesetzt ist.

Zur Bestimmung von Thiophen in Benzol eignet sich besonders eine von G. Denigès[1]) veröffentlichte Methode. Nach Denigès verbindet sich das Thiophen mit Quecksilbersulfat in schwefelsaurer Lösung[2]) zu folgendem Körper:

$$SO_4\left\langle\begin{matrix} Hg-O-Hg \\ Hg-O-Hg \end{matrix}\right\rangle SO_4SC_4H_4.$$

[1]) Compt. rend. **120**, 628. 781.

[2]) 50 g Quecksilberoxyd werden in einer Mischung von 200 ccm Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser durch Erwärmen gelöst.

Derselbe ist in heissem Wasser unlöslich, enthält zunächst ein Molekül Wasser, kann aber von demselben durch Erhitzen auf 100—160° leicht befreit werden. Eine Zersetzung beginnt erst bei 200°. 1108 Teile der Verbindung enthalten 84 Teile Thiophen, dessen Menge man entsprechend durch Multiplikation mit 0·0758 erhält.

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man in ein Druckfläschchen mit Glasstöpsel von etwa 60 ccm Inhalt 20 ccm Quecksilbersulfatlösung, sowie 1—2·5 g des zu untersuchenden thiophenhaltigen Benzols und erhitzt nach vorsichtigem Verschluss im Wasserbad unter häufigem Umschütteln 20—25 Minuten. Nach dem Erkalten wird der entstandene Niederschlag auf Asbest abfiltriert, mit kochendem Wasser gewaschen, bei 115° getrocknet und gewogen.

Vorversuche. 1. Angewandt 1·478 g Lösung mit 0·0448 g Thiophen; gefunden 0·0446 g Thiophen. 2. Angewandt 1·319 g Lösung mit 0·04 g Thiophen; gefunden 0·0397 g Thiophen. Das als dritter Körper zugesetzte Bromoform wurde durch alkoholische Kalilauge zersetzt und nach Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure gewichtsanalytisch als Bromsilber bestimmt.

a. Zusammensetzung der Lösung.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Thiophen	1·16%	2·17%	2·71%	3·26%	4·24%	6·16%	10·18%	15·91%
Bromoform	3·52	2·78	2·56	2·46	2·74	2·66	8·52	5·24
Auf 100 Bromoform vorhandenes Thiophen:	33	77	105	133	155	232	119	303

b. Zusammensetzung der Krystallmasse.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Krystallmasse aus 50 g Benzol:	11·05 g	10·56 g	12·14 g	12·10 g	12·52 g	9·80 g	17·35 g	11·00 g
Thiophen	0·70%	1·33%	1·63%	2·19%	2·53%	3·54%	5·63%	8·38%
Bromoform	1·16	0·86	0·77	1·04	0·88	0·76	2·34	1·48
Auf 100 Bromoform vorhandenes Thiophen:	60	155	212	211	287	466	241	566

Daraus berechnet sich in analoger Weise, wie dies früher (diese Zeitschr. **17**, 123) angegeben worden ist:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha =$	0·396	0·434	0·449	0·437	0·414	0·413	0·391	0·379

Nach den vorstehenden Versuchen ist in den Krystallen nach Abzug der Mutterlauge eine beträchtliche Menge Thiophen vorhanden.

Das Verhältnis der Konzentrationen der flüssigen und festen Lösung schwankt nur zwischen 0·379 und 0·449, trotzdem die Gehalte von 1·16 bis 15·91 variieren.

Hier liegt also wie beim Jod ein Fall vor, wo α nach Massgabe von Henrys Absorptionsgesetz und dem einfachen Verteilungssatz von Berthelot-Nernst konstant bleibt. Dabei ist hervorzuheben, dass Thiophen für sich erst in einer Mischung von Äther und fester Kohlensäure erstarrt, gleichwohl aber eine feste Lösung mit dem bei etwa 5·5° gefrierenden Benzol bildet. Ein Zusammenkrystallisieren im gewöhnlichen Sinne erscheint hiernach ausgeschlossen. Die Eigentümlichkeit des Benzols, mit Thiophen feste Lösungen zu bilden, lässt es nicht zu, durch Erstarrenlassen den Thiophengehalt des Benzols zu beseitigen, während es doch von Toluol, mit welchem es eine feste Lösung nicht giebt, durch Ausfrieren leicht befreit werden kann.

Trifft die Annahme zu, dass Thiophen, ohne seine Eigentümlichkeit feste Lösungen mit Benzol zu bilden, das einfache Molekulargewicht ergeben würde, so muss das wahre Molekulargewicht erhalten werden, wenn nach der eingangs erwähnten Formel das wie gewöhnlich errechnete Molekulargewicht noch mit $1 - \alpha$ multipliziert wird.

In der That erhält man dadurch das Molekulargewicht 78·1 im Mittel, statt des theoretischen Wertes 83·8. Die betreffenden Zahlenwerte mögen aus der folgenden Tabelle ersehen werden.

Zusammenstellung der Resultate.

Nr.	%-Gehalt der ursprünglichen Lösung	Mittlerer Gehalt während der Abscheidung	%-Gehalt der festen Lösung	Verhältniszahl α	Korrig. Molekulargewicht
1	1·16	1·22	0·48	0·396	80·5
2	2·17	2·28	0·99	0·434	75·4
3	2·71	2·87	1·29	0·449	73·4
4	3·26	3·42	1·49	0·437	75·0
5	4·24	4·50	1·87	0·414	78·1
6	6·16	6·44	2·66	0·413	78·2
7	10·18	11·20	4·38	0·391	81·2
8	15·91	16·60	6·29	0·379	82·8

Normalwert: **83·8**. Unkorrigierter Wert: **133·3**.

2. Molekulargewicht des Selens.

(Gemeinschaftlich mit H. Pfeiffer.)

Über die Molekulargrösse des Selens liegen bisher nur einige Versuche von Deville und Troost[1]) vor. Dampfdichtebestimmungen nach Dumas lieferten dabei folgende Zahlen:

---

[1]) Compt. rend. **56**, 891 (1863).

Temp.	Dampfdichte gef.	Berechnet für Se_2
860°	7·67	
1040	6·37	5·47
1420	5·68	

Die Verhältnisse liegen hier offenbar ganz analog wie beim Schwefel, wo die Dampfdichte mit steigender Temperatur sich ebenfalls verringert und schliesslich die für S_2 geforderte erreicht wird.

Nachdem ich für den Schwefel schon früher[1]) bewiesen habe, dass die bei niederen Temperaturen erhaltenen grösseren Werte nicht auf Abweichungen von den Gasgesetzen zurückgeführt werden dürfen, muss man auch beim Selen annehmen, dass dessen Dampf bei niedriger Temperatur wirklich grössere Moleküle enthält, die bei weiterem Erhitzen nach und nach unter Zerfall schliesslich Moleküle Se_2 liefern. Die obigen Dampfdichten entsprechen den folgenden Molekulargrössen:

Dichte	Molekulargewicht	
7·67	= 222	= Se 2·81
6·37	= 184	= Se 2·33
5·68	= 164	= Se 2·08

Einer Bestimmung des Molekulargewichts in Lösungen, welche sich beim Schwefel leicht ausführen liess und ein Molekulargewicht von etwa S_8 lieferte, stand bei dem Selen die geringe Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff und den meisten in Betracht kommenden Lösungsmitteln im Wege.

Als ein brauchbares Lösungsmittel erwies sich schliesslich der Phosphor. Von demselben hat A. Helff[2]) im Ostwaldschen Institut bereits ermittelt, dass er bei seiner Schmelztemperatur Schwefel zu lösen vermag, ohne sich mit ihm zu verbinden; ein analoges Verhalten zeigt er dem Selen gegenüber. Die Löslichkeit des Selens in Phosphor ist nicht beträchtlich und beträgt kaum 1%. Infolge der hohen molekularen Erniedrigung des Phosphors ist es aber möglich, Depressionen bis zu einem halben Grade zu erzeugen. Die Bestimmungen sind analog wie bei Helff in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen worden.

Bestimmung des Molekulargewichts von gefälltem Selen in Phosphor.

$K = 384°$.

g Phosphor	g Selen	%	Δ	Molekulargewicht Gefunden	Molekulargewicht Ber. Atomzahl
40·2	0·0817	0·203	0·125	624	7·9
40·2	0·1929	0·480	0·300	614	7·8
39·7	0·1635	0·412	0·270	586	7·4
35	0·0879	0·251	0·162	595	7·5
45	0·1531	0·340	0·218	599	7·6
45	0·3383	0·752	0·497	581	7·4

[1]) Diese Zeitschr. 5, 80 (1890). [2]) Diese Zeitschr. 12, 219 (1893).

Aus obigen Zahlen ergiebt sich für gelöstes Selen analog wie für Schwefel ein nahezu 8 Atome enthaltendes Molekül.

Dass bei der Dampfdichtebestimmung des Schwefels ein Molekül von der Grösse S 7·07 beobachtet werden konnte, während die höchste Dampfdichte des Selens einem Molekül der Grösse Se 2·81 entspricht, erscheint nicht auffallend, da Schwefel bei 467° untersucht wurde, Selen aber bei 860°.

3. Notiz zum Abschluss der Luftfeuchtigkeit bei der Gefriermethode.

Nachdem ich von befreundeter Seite darauf aufmerksam gemacht worden bin, dass elektromagnetische Rührer, welche ich in meiner letzten Abhandlung empfohlen habe, für manche Laboratorien nicht in der genügenden Anzahl leicht zu beschaffen sind, möchte ich in folgendem darauf hinweisen, dass in solchen Fällen ein Quecksilber-Luftabschluss Verwendung finden kann, wie ihn die Fig. 1 u. 2 wiedergeben.

Einen solchen kann sich jeder ohne Anwendung von Glasbläserkünsten aus drei Glasröhren von verschiedener Weite darstellen. Zum Verschluss dienen Korke, die mit Kollodium überzogen und wieder völlig getrocknet sind. An der Stelle, wo der Platinrührer den oberen Kork passiert, lässt man eventuell etwas Siegellack auffliessen. Zur Verbindung des Rührers R mit der Zugschnur S kann jede beliebige Klemmschraube Verwendung finden, welche schwer genug ist, um ein Niederfallen des Platinrührers zu bewirken. Zum Einfüllen bezw. Entfernen des Quecksilbers dient zweckmässig die in Fig. 3 abgebildete Pipette, welche man leicht aus einer sogen. Liebigschen Ente durch Ausziehen des Röhrchens bei a erhält.

Auf das Rohr b wird die Ausflussspitze c befestigt. Zum Überfüllen in das Gefäss Q lässt man das Quecksilber aus c ausfliessen. Soll das Quecksilber aus Q entfernt werden, so taucht man die Kapillare a hinein und saugt vermittelst eines in der Figur punktiert gezeichneten Gummischlauches bei c. Die Pipette dient auch zur ständigen Aufbewahrung der benötigten Quecksilbermenge.

Feuchtigkeit oder flüchtige Substanzen, welche vielleicht von früheren Versuchen her dem Quecksilber anhaften und leicht zu Fehlern führen, können in der Pipette durch Überleiten trockener Luft und eventuelles Erwärmen leicht entfernt werden. Beim Arbeiten hat man darauf zu achten, dass die Stöpsel besonders in den Bohrungen gut schliessen und durch richtiges Einstellen von F ein Herausziehen des Rührers aus dem Quecksilber ausgeschlossen ist.

Für die im vorhergehenden und später mitzuteilenden Gefrierpunktsbestimmungen sind die verschiedenen beschriebenen Apparate zur Anwendung gekommen. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass man

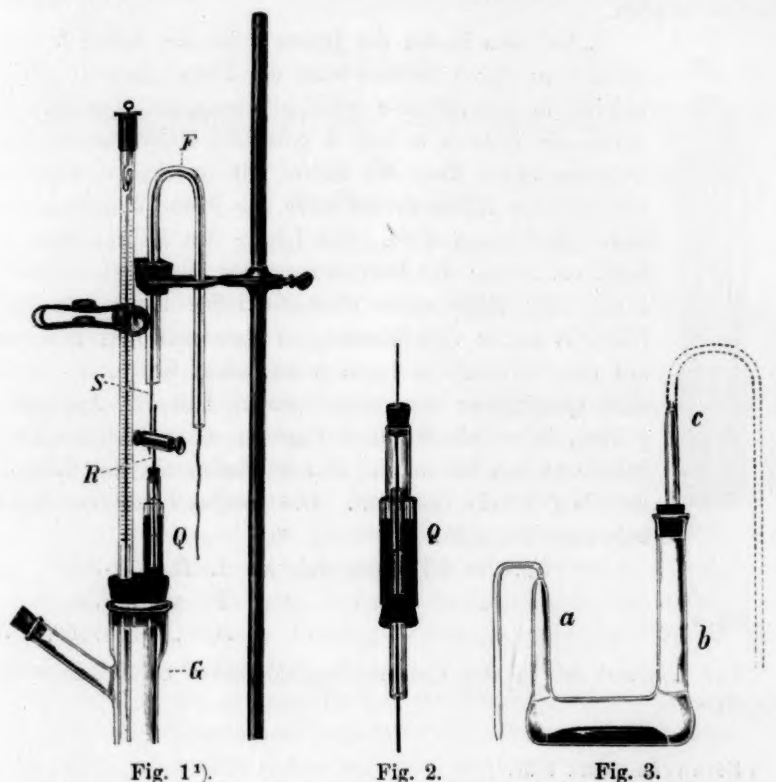


Fig. 1[1]). (1/6 der wirklichen Grösse.) Fig. 2. (1/3 der wirklichen Grösse.) Fig. 3. (1/3 der wirklichen Grösse.)

bei dem elektromagnetischen Rührer von zufälligen Fehlern, wie sie beim Arbeiten im Laboratorium nicht zu vermeiden sind, am unabhängigsten wird. Bei der nötigen Umsicht haben sich alle die beschriebenen Vorrichtungen bewährt.

Nachtrag. Nach dem Abschluss der Abhandlung teilt mir Herr Dr. A. Kaiser, z. Z. in Dresden, in einem privaten Schreiben freundlichst mit, dass er ebenfalls ein luftdicht gehendes Rührwerk unter

[1]) Auf dem Thermometer ist zum bequemen Ablesen eine federnd verschiebbare Lupe angebracht.

Anwendung des Quecksilberabschlusses konstruiert hat. Im Einvernehmen mit Herrn Dr. Kaiser möge im nachfolgenden die Beschreibung der Vorrichtung, welche unabhängig von der obigen entstanden ist, wiedergegeben werden.

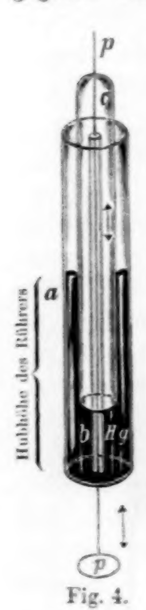


Fig. 4.

„Auf dem Boden der Röhre *a* ist die Röhre *b* eingeschmolzen; durch letztere wird der Platinrührer *p* geführt, welcher in der Röhre *c* luftdicht eingeschmolzen ist. Der durch die Röhren *a* und *b* gebildete Zwischenraum wird ungefähr etwas über die Hälfte mit Quecksilber angefüllt, wodurch die Röhre *c*, die über der Röhre *b* gleitet, luftdicht geschlossen wird. Die Länge des Röhrensatzes beträgt ca. 10 cm; der Durchmesser der äussersten Röhre ca. 1 cm. Mit Hilfe einer Kautschukhülse kann man leicht Röhre *a* und *c* verschliessen, so dass man das Rührwerk auf den Arbeitstisch legen kann, ohne Gefahr zu laufen, dass Quecksilber verschüttet wird. Um den Apparat zu prüfen, habe ich ihn drei Tage in einer feuchten Atmosphäre stehen lassen und den Schmelzpunkt des Lösungsmittels (Phenol) bestimmt. Die hierbei erhaltenen Resultate sind folgende:

Fp. des Lösungsmittels am 1. Tag 38·705°
„ „ „ „ 2. „ 38·720°
„ „ „ „ 3. „ 38·710°.

Der Apparat ist in der Universitätsglasbläserei zu Erlangen hergestellt."

Erlangen, März 1897.

Ueber einige Abänderungen am Beckmannschen Apparat.

Von

W. Meyerhoffer.

(Mit 1 Figur im Text.)

Bekanntlich ist jede Löslichkeitsbestimmung gleichzeitig auch eine Gefrierpunktsbestimmung und umgekehrt, da es auf dasselbe hinausläuft, ob wir die Zusammensetzung der bei konstant gehaltener Temperatur zum Gleichgewicht gekommenen Lösung ermitteln (Löslichkeit), oder die Temperatur suchen, bei welcher eine Lösung von bestimmter Zusammensetzung gerade den gelösten Körper auszuscheiden beginnt (Gefrierpunkt). Im Diagramm der Löslichkeitskurve mit der Temperatur als Abscisse und der Konzentration als Ordinate suchen wir im ersten Falle die einer gewissen Abscisse entsprechende Ordinate, im zweiten die einer gewissen Ordinate entsprechende Abscisse. Beide Methoden liefern dasselbe Resultat: Kenntnis eines Punktes der Konzentrations-Temperaturkurve.

In der Absicht, grössere Reihen von Löslichkeitsbestimmungen mit Hilfe des Beckmannschen Apparates zu machen, — über diese Bestimmungen selbst wird später berichtet werden — sahen wir uns veranlasst, an der gewöhnlichen Form des Beckmannschen Apparates einige Modifikationen anzubringen. Es ergab sich nun, dass der so abgeänderte Apparat sich auch für die gewöhnlichen Gefrierpunktsbestimmungen in sehr genügender, ja die ältere Anordnung bisweilen übertreffender Weise eignet.

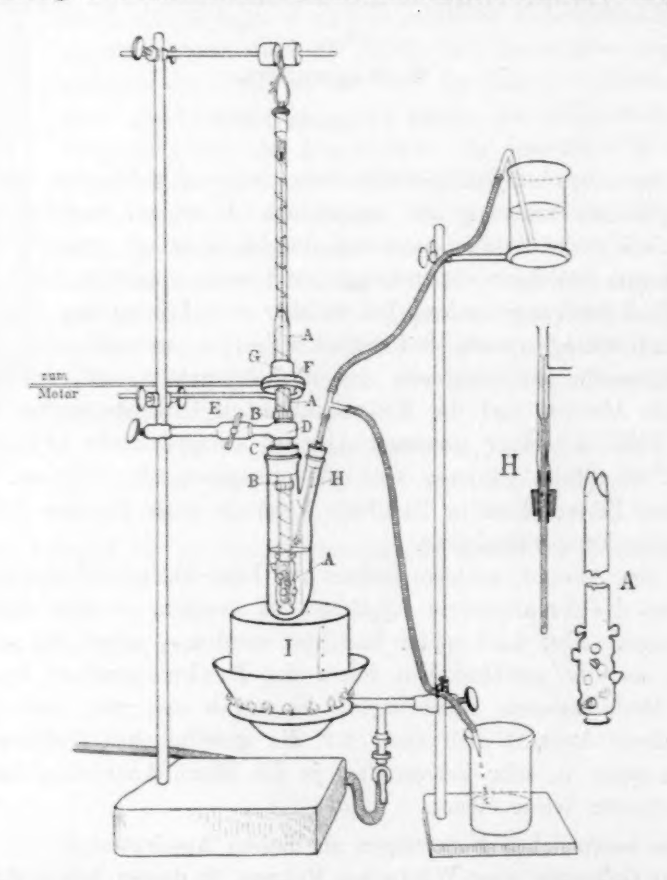
Die wesentlichen Neuerungen an diesem Apparat sind:

1. der Gebrauch eines Wittschen Rührers, in dessen hohler Axe sich das Beckmannsche Thermometer befindet,
2. ein eigenartiger Impfstift zur Aufhebung der Unterkühlung.

Zur Erläuterung des Apparates dient die umstehende Figur.

An einem massiven eisernen Stative ist zunächst oben ein Stift eingeklemmt, an dem zwischen zwei Korken ein Metalldraht hängt, der durch die obere Öse des Beckmannschen Thermometers hindurchgeht.

Durch diese leicht federnde Anordnung wird erzielt, dass das Thermometer in der Vertikalaxe nicht ganz starr ist. Weiter unten trägt dasselbe Stativ einen am Ende halbkreisförmig gebogenen Glasstab *E*, auf dem die Holzrolle *F* läuft, welche durch einen Motor in Bewegung gesetzt wird. Man erzielt auf diese Weise eine äusserst geringe Reibung. Drittens trägt das Stativ eine Klemme *D*, welche zur Befestigung der Führung *B* dient. Diese besteht aus einem innen mit Platinblech



ausgekleideten gläsernen Rohr; in der Figur sieht man die Enden des Platinbleches bei *B* und *B* über den oberen, resp. unteren Rand der Führung geschlagen. In dieser Führung läuft nun der Wittsche Rührer *AAA*, der mittels eines Kautschukpfropfens *G* an der Rolle *F* befestigt ist. Die innere Platinauskleidung der Führung dient zur wesentlichen Verringerung der Reibung zwischen Rührer und Führung.

Sie wird in der Weise angebracht, dass man das Platinblech zunächst über den Rührer wickelt, die Führung darüber zieht und das oben und unten hervorstehende Platinblech noch mit Hilfe der vorher bewerkstelligten parallelen Einschnitte um die Ränder der Führung biegt. Von Wichtigkeit ist es, zur Führung ein Glasrohr zu wählen, das sich noch gerade, jedoch nicht allzuschwer über das Platin hinüberschieben lässt. Der Rührer (siehe die kleine Figur *A*) unterscheidet sich ein wenig von der Form, die ihm Witt ursprünglich gegeben hat. Das untere Gefäss, das das Quecksilberreservoir des Beckmann ganz umschliessen soll, ist dementsprechend länglicher und trägt ausser den Löchern, die der Flüssigkeit den Durchzug gestatten sollen, an seiner Aussenseite auch noch einige schräg angebrachte kurze Flügel aus Glas, welche ein noch weit energischeres Umrühren der Flüssigkeit bewirken. Am oberen Rande ist ferner die Glasröhre an zwei gegenüberliegenden Stellen der Peripherie schräg abgeschliffen, wodurch man die bei einer eventuellen Einstellung des Quecksilbers in jener Gegend sich ergebenden Fehler oder Unbequemlichkeiten der Ablesung, die durch die Brechung des Glases hervorgerufen werden können, vollständig vermeidet. Die Führung *B* ist mittels des Gummipfropfens *C* in die mit einer seitlichen Öffnung versehene Eprouvette eingesetzt, die zur Aufnahme der Lösung bestimmt ist. Die Eprouvette ist nicht kreisförmig, sondern nach der einen Seite, wie aus der Figur ersichtlich, etwas ausgebuchtet. Es hat dieses den Vorteil, dass man bei Eintragung von festen Substanzen dieselben bis auf den Boden des Gefässes fallen lassen kann, ohne dass sie zwischen Rührer und Wand haften bleiben. Die Eprouvette wird mittels des Asbestmantels *J* von allen Seiten gleichmässig erwärmt, welcher, auf einem zweiten Stative verschiebbar, auf einem Metalltrichter sitzt, der durch einen Flammenring geheizt wird. Man erzielt auf diese Weise eine gleichmässige Anheizung des Lösungsmittels, ohne sich der in vielen Fällen so lästigen Heizflüssigkeiten bedienen zu müssen. Die Einrichtung des Impfstiftes *H* wird aus der kleinen Nebenfigur klar. Ein unten verschlossenes Glasrohr, das sich unterhalb eines seitlichen Ansatzrohres etwas verjüngt, trägt eine bis fast auf den Boden hinabreichende Kapillare, deren obere Öffnung mit der des Glasrohres verschmolzen ist, so dass ein von einem höher stehenden Becherglase kommendes Wasser durch die Kapillare bis auf den Boden des Rohres hinabfliesst und von da durch das seitliche Ansatzrohr in ein zweites tiefer stehendes Becherglas zurückfliesst. Durch Regulierung des Wasserzuflusses kann man dem Impfstift immer eine solche Temperatur verleihen, dass die an ihm sitzenden Krystalle nicht gelöst oder geschmolzen

werden. Um nun den sonst ins Freie endigenden Impfstift in die Flüssigkeit hineinzuführen, dient ein etwas weiteres Glasrohr, das im Kautschukpfropfen sitzt, und durch welches das inwendig die Kapillare enthaltende Glasrohr sich leicht auf- und abschieben lässt. Dieses Glasrohr ist nämlich mit dem oberen breiteren Teile des Hauptrohres durch ein Stückchen Gummischlauch verbunden und gestattet auf diese Weise den Impfstift genügend tief bis in die Flüssigkeit einzusenken.

Beim Arbeiten mit konzentrierten wässerigen Lösungen bei hoher Temperatur bedienten wir uns mit Vorteil einer Rüböl- oder Paraffinschicht, die ein Verdampfen des Wassers verhinderte. Es sei übrigens bemerkt, dass bei passender Wahl des Durchmessers der Führung der Verschluss zwischen derselben und dem Rührer ein fast luftdichter werden kann.

Beim Arbeiten mit wässerigen Lösungen bei höheren Temperaturen, wobei es darauf ankommt, bestimmte Mengen von festen Körpern quantitativ der Lösung hinzuzufügen, bedienten wir uns mit grösstem Vorteile kleiner cylindrischer Paraffinkapseln, die nach Einbringung einer bestimmten Menge eines Salzes mittels eines warmen Glasstabes oben dachförmig zugeschmolzen wurden und so eine bequeme Eintragung durch die seitliche Öffnung gestatten. In diesen Fällen war der Impfstift nicht nötig. Derselbe kam lediglich bei einigen Gefrierpunktsbestimmungen mit Phenol in Gebrauch, bei welchem wir nämlich die Erfahrung gemacht haben, dass die gewöhnliche Methode des Einimpfens durch Lüftung des seitlichen Pfropfens eine fortwährende Wasseraufnahme von Seiten des Phenols zur Folge hatte. Die Paraffinkapseln wurden in folgender Weise hergestellt. Eine kleine dünnwandige Eprouvette von etwa 0·7 bis 0·8 cm Durchmesser wurde etwa 2 cm tief in geschmolzenes Paraffin getaucht, sodann herausgehoben und das an den Wänden anhaftende Paraffin durch Eingiessen von kaltem Wasser in die Eprouvette zum Erstarren gebracht, so dass das Paraffin in einem dünnen festen Überzuge die äussere Wand umgab. Dieser Überzug pflegt beim ersten Mal noch zu dünn zu sein, und es ist nötig, denselben Vorgang einige Male zu wiederholen, bis der Paraffinüberzug eine genügende Stärke besitzt. Hierauf wird mit einem warmen Messer der obere Teil bis zur gewünschten Höhe entfernt. Um die Kapseln von der Wandung loszulösen, muss man sehr heisses, am besten kochendes Wasser in die Eprouvette eingiessen und sie sofort abstreifen, ehe zu viel Paraffin abschmilzt.

Der Rührer wurde mittels eines Heissluftmotors (von Heinrici in Zwickau) in Bewegung gesetzt. Der Motor (das mittlere Modell) be-

währte sich hierbei in ganz vorzüglicher Weise. Die Übertragung war keine direkte, der Motor übertrug vielmehr seine Bewegung zunächst auf eine vertikale stehende Axe, die sich zwischen zwei ein für allemal befestigten Lagern drehte. Ein auf der Axe verschiebbar angebrachtes Wirtel gestattete eine bequeme Übertragung auf die Drehscheibe des Rührers.

Von besonderer Wichtigkeit ist nach unserer Erfahrung auch die Geschwindigkeit des Rührens. Wir haben wiederholt beobachtet, dass bei rascherem oder langsamerem Rühren das Thermometer sich ganz anders einstellte. Die nähere Verfolgung dieses Zusammenhanges lag ausserhalb des uns gesteckten Rahmens. Für uns, denen es weniger auf die grösste Genauigkeit der absoluten Temperatur, als auf die Genauigkeit der Temperatur-Differenzen ankam, genügte die Thatsache, dass bei gleichmässigem Rühren stets gleiche Ablesungen am Thermometer erhalten werden.

Auch beim Abkühlenlassen der völlig flüssigen Lösungen suchten wir einen möglichst gleichmässigen Gang des Arbeitens innezuhalten. Hierfür wurde zunächst bei Erhitzung des Körpers möglichst derselbe Stand des Beckmann hervorzubringen gesucht. In den meisten Fällen genügt eine Temperatur, welche 2 bis 3° oberhalb des Schmelzpunktes liegt. Um nun die Abkühlung möglichst gleichmässig vor sich gehen zu lassen, wurden ganz einfach der Flammenring und Asbestmantel, die, wie erwähnt, auf dem Stativ verschiebbar angebracht waren, nach jedem Versuch gleich viel herabgesenkt. Wir glauben, dass wir es ganz besonders dieser in allen Punkten erstrebten möglichsten Gleichmässigkeit der Versuchsanordnung zu danken haben, dass wir ohne besondere komplizierte Vorrichtungen zu recht konstanten Temperaturbestimmungen gekommen sind.

Im nachfolgenden seien zunächst einige Versuche über den Erstarrungspunkt von reinem Phenol mitgeteilt, woran sich einige Versuche über die Erniedrigung dieses Schmelzpunktes durch wachsende Mengen von Thymol anschliessen.

Lösungsmittel: Phenol.

88·53 g Phenol.

Unterk.	S. P.
0·59°	4·690
0·64	4·700
0·72	4·700
0·73	4·690
0·65	4·690
0·63	4·696

Unterk.	S. P.
0·73	4·695
0·71	4·694
0·84	4·690
0·56	4·696
0·58	4·698
0·54	4·699
0·84	4·699
0·62	4·699
0·70	4·699
0·72	4·697
0·64	4·691
Mittel	= 4·696

I. Zugegeben 1·9732 g Thymol = 2·18 % korr.

0·83°	3·622
0·84	3·623
0·78	3·623
0·89	3·624
0·91	3·618
0·92	3·621
Mittel	= 3·622

Erniedrigung: 1·074°
Molekulare Depression: 73·9.

II. Zugegeben 1·986 g Thymol = 2·17 % korr.

0·93°	2·560
1·06	2·561
0·97	2·560
1·06	2·556
0·91	2·562
Mittel	= 2·560

Erniedrigung: 1·062°
Molekulare Depression: 73·4.

III. Zugegeben 2·3836 g Thymol = 2·54 % korr.

1·15°	1·355
1·17	1·350
1·12	1·352
0·98	1·359
1·04	1·359
1·06	1·350
Mittel	= 1·354

Erniedrigung: 1·206°
Molekulare Depression: 71·2.

IV. Zugegeben 1·6948 g Thymol = 1·77 % korr.

Unterk.	S. P.
0·9 °	0·510
1·1	0·500
0·96	0·513
0·9	0·515
0·86	0·511
1·1	0·500
0·86	0·515
1·16	0·510
	Mittel = 0·509

Erniedrigung: 0·845°

Molekulare Depression: 71·5.

	% Thymol:	Molekulare Depression:
I.	2·18	73·9
I. II.	4·35	73·65
I. II. III.	6·89	72·8
I. II. III. IV.	8·66	72·5.

Es sei mir schliesslich gestattet, Herrn Stud. A. Stock für die thatkräftige Unterstützung bei diesen Bestimmungen meinen besten Dank abzustatten.

Referate.

28. Untersuchungen über den Stahl. 1. Karbid des geglühten Stahls von F. Mylius, F. Förster und G. Schöne (Ztschr. f. anorg. Chem. **13**, 38—58. 1896). In einer sorgfältigen Arbeit, die auf die Frage nach dem Wesen des Härtevorganges gerichtet ist, haben die Verff. zunächst untersucht, in welcher Gestalt der Kohlenstoff des weichen Stahls vorhanden ist. Die Untersuchung wurde wesentlich durch langes Auflösen des Metalls in kalter verdünnter Salzsäure geführt, wobei ein konstant zusammengesetztes Karbid nachbleibt, dessen Eigenschaften näher untersucht wurden. Die Verff. geben ihre Resultate in den nachstehenden Sätzen wieder:

1. Geglühter Stahl ist ein grobes Gemenge von krystallisiertem Eisen und krystallisiertem Kohleeisen.

2. Das Eisenkarbid ist ein chemisches Individuum von der Zusammensetzung Fe_3C; es ist dem Mangankarbid Mn_3C an die Seite zu setzen, von dem es sich durch eine grössere Indifferenz gegen Lösungsmittel unterscheidet.

3. Eisenkarbid (die Karbidkohle im Stahl) ist auch in verdünnten Säuren nicht unlöslich.

4. Das Eisenkarbid ist eine dissociierbare Verbindung, da es durch Wärme in Kohle und kohlenstoffarmes Eisen zerfällt, welch letzteres bei langsamer Abkühlung wieder Karbid absondert.

5. Das Eisenkarbid ist bei heller Rotglut befähigt, mit Eisen in chemische Reaktion zu treten. *W. O.*

---

29. Untersuchungen über Gravitation und Erdmagnetismus von R. v. Eötvös (Wied. Ann. **59**, 354—400. 1896). Aus dieser für die Experimentaltechnik in der Messung geringer Kräfte sehr interessanten Arbeit sei als für die physikalische Chemie belangreich nur das Resultat mitgeteilt, dass die Proportionalität zwischen Masse und Gewicht, unabhängig von der chemischen Beschaffenheit der Stoffe (Messing, Glas, Antimonit, Kork) innerhalb eines Zwanzigmilliontel gesichert ist.

---

30. Untersuchungen über das Gefrieren verdünnter wässeriger Lösungen von A. Ponsot (Paris, Gauthier Villars, 114 S. 1896). Für den Leser der Zeitschrift enthält die Arbeit nicht eben viel neues; insbesondere beansprucht der Verf. als erster eine Anzahl von Thatsachen und Beziehungen ermittelt zu haben, die lange vorher feststanden. Beispielsweise behauptet er, dass bis zu seinen Versuchen die Frage, ob sich reines Eis beim Gefrieren ausscheide, unentschieden geblieben sei; die von ihm beigebrachten Versuche sind indessen weit weniger schlagend, als das alte Experiment von Rüdorff mit der Lösung des Magnesiumplatincyanürs, das fest rot, gelöst farblos ist, und dessen Lösung farbloses Eis giebt.

Auch in der experimentellen Technik ist man weiter gekommen, als der Verf. gelangt ist. Desgleichen sind auch seine theoretischen Schlüsse manchen Zweifeln

gesetzt, und ihm erscheinen Dinge als Probleme (z. B. die Gefrierpunktserniedrigungen der Oxalsäure), die auf dem Boden der neueren Anschauungen leicht ihre Erklärung finden. *W. O.*

31. Einige neuere Arbeiten über Molekularphysik von R. A. Fessenden (Journ. Franklin Inst. Sept. 1896, 30 S.). Der Verf. verbreitet sich in ziemlich populärer Weise über die Anwendung der mechanischen Atomhypothese auf die Erklärung der Eigenschaften fester Körper, insbesondere der Metalle. Nach einem kurzen Blick auf die Methoden zur Bestimmung der Atomgrösse legt er dar, dass sich die Entfernung der Atomzentra in festen Körpern zu 1·02 bis 1·3 der Atomdurchmesser selbst ergiebt. Um die Thatsache, dass das Volum des Chlorkaliums bedeutend kleiner ist, als das des darin enthaltenen Kaliums, zu deuten, erörtert er, dass im Metalle die Atome in den Maschen eines Würfelnetzes liegen müssten, da dieses isotrop ist, und entwickelt eine Möglichkeit, dass durch Umlagerung dieser Anordnung und Unterbringung genügend kleiner Atome in den freien Zwischenräumen die thatsächlichen Volumverhältnisse „erklärt“ werden können. Auch wird angeführt, dass ähnliche Vergleiche für *NaOH*, *KOH* und *NaCl* innerhalb 5 Prozent Übereinstimmung mit der Beobachtung ergeben hätten. Aus dieser Übereinstimmung schliesst er rückwärts, dass die zu Grunde liegende Annahme von der Kugelgestalt der Atome der Metalle richtig sein müsse.

Weiter beschäftigt er sich mit den mechanischen Eigenschaften der Metalle und betont, dass Proben, die der Chemiker als chemisch rein für identisch erklären würde, dies im technischen Sinne nicht sind, da Beimischungen von weniger als 0·01 Prozent fremder Stoffe die mechanischen Eigenschaften der Metalle noch sehr merklich beeinflussen. Um zu der Definition eines Normalzustandes der Metalle zu gelangen, schlägt er im Anschluss an Versuche von Edison folgende vor: Der Normalzustand eines Metalls ist der, welcher durch Erhitzen im Vakuum bei einer dem Schmelzpunkt möglichst nahe liegenden Temperatur während einer Stunde hervorgebracht wird.

Als Ursache der Kohäsion nimmt der Verf. die Existenz elektrischer Ionenladungen an den Atomen an, und zwar soll jedes Atom polar geladen sein; die Kohäsion ist dann einfach die Folge der elektrostatischen Anziehungen zwischen den Atomladungen. Ein für Silber ausgerechnetes Beispiel zeigt eine genügende Übereinstimmung mit der unter plausiblen Annahmen gemachten Berechnung und der von Wertheim ausgeführten Berechnung der Zerreissfestigkeit.

Als Folge der Ansicht ergiebt sich ein Zusammenhang zwischen dem Atomvolum und der Festigkeit, und zwar soll diese wachsen, wie die 4/3 Potenz des Atomvolums. Dasselbe gilt für den Youngschen Modulus. Der Vergleich mit der Beobachtung giebt Abweichungen bis zu 35 Prozent bei Verschiedenheiten der verglichenen Werte wie 1:24, bez. 1:9. Auch aus der Beobachtung von Roberts-Austen, dass Metalle mit kleinem Atomvolum besonders zähe Legierungen erzeugen, nimmt der Verf. eine Bestätigung seiner Ansichten. Hierbei legt er noch dar, wie aus zwei geeigneten Bestandteilen durch blosse mechanische Mischung Produkte erhalten werden können, welche viel entwickeltere Elastizitätseigenschaften haben, als die Bestandteile für sich; Kautschuk ist ein Beispiel.

Schliesslich werden die Erscheinungen der Nachwirkung erörtert, und es wird auseinandergesetzt, dass auch die Vorgänge des Gedächtnisses im geistigen Gebiete durch einen solchen Mechanismus erklärt werden können. Doch ist er

sich der Bedenklichkeit solcher Parallelisierungen ganz bewusst. „Wenn wir zwei Thatsachenreihen einander parallel verlaufen sehen, so sind wir nur zu geneigt, zu glauben, dass wir an einen Schienenweg zur Wahrheit gelangt sind, die wir dann alsbald mit theoretischem rollenden Material versehen. Ist aber der Parallelismus nicht genau und die Schienen weichen auseinander, so giebt's ein Unglück."

W. O.

---

32. Über die Löslichkeit von Blei und Wismut in Zink. Nachweis einer kritischen Temperatur von W. Spring und L. Romanow (Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 29—35. 1896). Blei, sowie Wismut bilden mit Zink bei niedriger Temperatur nichthomogene Gemische, wie Äther und Wasser. Es wurde ermittelt, dass bei steigender Temperatur die gegenseitige Löslichkeit der Metalle zunimmt, und dass bei Zink-Wismut die Temperatur der vollständigen gegenseitigen Löslichkeit bei etwa 850° liegt. Trägt man die Zusammensetzung der miteinander im Gleichgewicht befindlichen Gemische gegen die Temperatur auf, so erhält man Kurven, die völlig den von Alexejew für ähnliche nichtmetallische Gemische gegebenen gleichen.

Für Zink-Blei konnte die Mischungstemperatur nicht erreicht werden, da sie über 900° zu liegen scheint und dem Siedepunkte des Zinks zu nahe kommt.

Die Versuche wurden angestellt, indem die Metalle in einem Gasofen geschmolzen wurden, dessen Temperatur durch Regelung des Gaszuflusses konstant erhalten wurde. Im Tiegel befand sich ein seitliches Loch, das durch einen leicht zu entfernenden Stopfen verschlossen war. Hatte das mehrfach umgerührte Metallgemisch einige Stunden lang sich abgesetzt, so wurde erst vom oberen Teil eine Probe genommen, dann der grössere Teil des Tiegelinhaltes durch das geöffnete Seitenloch entleert und nun eine Probe des unteren Metalls geschöpft.

W. O.

---

33. Über die Durchsichtigkeit der Lösungen farbloser Salze von W. Spring (Bull. Acad. Belgique **31**, 640—654. 1896. — Auch Ztschr. f. anorg. Chemie **13**, 19—28. 1896). Im Anschluss an frühere Versuche (**20**, 647) wurden die etwaigen Färbungen der Salze $LiCl$, $NaCl$, KCl, KBr, $NaNO_3$, KNO_3, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ untersucht. Es ergab sich, dass alle farblos waren; die blaue Farbe des Wassers wurde auch nicht dem Tone nach verändert. Dagegen nahm die Durchsichtigkeit der Lösungen mit zunehmendem Gehalt an Salz ab, und der Verf. stellt eine Beziehung zwischen dem Dissociationsgrade und der Durchsichtigkeit seiner Lösungen auf. Daran schliessen sich einige weitere Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Durchsichtigkeit bei metallischen Leitern, die in gewissem Sinne auf die elektrolytischen auszudehnen wären.

W. O.

---

34. Über das Verhalten circularpolarisierender Krystalle im gepulverten Zustande von H. Landolt (Sitzungsber. Berlin. Akad. **34**, 785—793. 1896). Es wurde untersucht, ob die Eigenschaft der optischen Drehung bei Krystallen durch Pulvern ebenso aufgehoben werden könnte, wie sie durch Auflösen aufgehoben wird. Zu dem Zwecke dienten Krystalle von Natriumchlorat, die in einer Achatreibschale gerieben wurden; es wurden so Körnchen bis zu 0·004 mm herunter erhalten. Der mittlere Durchmesser der Körnchen wurde nach einer von Quincke

angegebenen Methode gemessen, indem die Winkelgrösse des kreisförmigen Hofes bestimmt wurde, der sich um eine Natriumflamme zeigte, wenn diese durch ein mit dem Pulver bestäubtes Glas angesehen wurde. Die Formel ist $D = \frac{\lambda}{\sin\beta}$, wo D der Durchmesser der Teilchen, β der fragliche Winkel und λ die Wellenlänge des benutzten Lichtes (0·00059 mm für *Na*) ist. Die Winkelmessung wurde dadurch ersetzt, dass zwei Natriumflammen hinter durchlöcherten Schirmen so lange gegeneinander verschoben wurden, bis die beiden Kreise sich eben berührten. Ist r die Entfernung der beiden Blendöffnungen und E die Entfernung der Flammen vom Auge, so gilt $\sin\beta = E/r$. Doch konnten auf diese Weise keine geringeren Korngrössen als 0·02 mm beobachtet werden, da sich die feineren Pulver zusammensetzten und scheinbar immer die gleiche Korngrösse ergaben.

Die Pulver wurden in einem Gemisch von Alkohol und Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt, dem man den einen oder anderen Bestandteil so lange zusetzte, bis die Flüssigkeit möglichst klar erschien, und im Polarimeter untersucht. Damit sich das Pulver nicht zu Boden setzt, wurde das Beobachtungsrohr in beständiger Drehung um seine Axe erhalten. Die Drehung darf nicht zu schnell werden, da sonst das Salz durch die Zentrifugalkraft an die Röhrenwand gedrängt wird und sich eine zu kleine optische Drehung zeigt.

Als Ergebnis der Versuche wurde festgestellt, dass keine Verschiedenheit zwischen der optischen Drehung grosser Krystalle und des Pulvers vorhanden ist. Die Lösungen des Salzes sind, wie bekannt, inaktiv; der Verf. überzeugte sich, dass auch übersättigte Lösungen und solche, in denen eben Krystallisation begann, keine Drehung aufwiesen, also keine Bildung „grösserer Molekularkomplexe" erkennen liessen. Durch Alkohol aus der Lösung schnell gefällte Pulver waren inaktiv; wurde die Fällung dagegen langsam vorgenommen, so herrschte gewöhnlich die eine oder die andere Form vor. Die Ursache ist, dass im zweiten Falle vorhandene rechte oder linke Keime ihre Wirkung ausüben können; Gernez hat bereits gefunden, dass übersättigte Lösungen je nach der Natur des Keimes rechtes oder linkes Salz allein auskrystallisieren lassen. *W. O.*

---

35. Über die Deutung der Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen von L. Arons (Wied. Ann. 58, 680—690. 1896). Der Verf. lehnt zunächst die Verantwortlichkeit für die Angaben von Daniel (**14,** 551) über das Verhalten von Metallmembranen gegen Salzlösungen ab und wendet sich dann zu Bemerkungen von Ochs (Ztschr. f. Elektrochemie **2,** 389. 1895/96) und Luggin (**21,** 179), denen er die Beweisfähigkeit für die in Rede stehende Sache abspricht. Einer Anregung des letzteren folgend, stellte er dann einige Versuche mit homogenen Platinmembranen an, die nach der Wollastonschen Methode durch Auswalzen eines Silber-Platinbleches von Sy & Wagner in Berlin hergestellt worden waren, und von denen er ganz lochfreie Stücke benutzte. Das Platin war 0·001 mm dick, und es wurden Versuche angestellt, die zeigten, dass nach dem Durchleiten der stärksten angewandten Ströme das Blech unverändert geblieben war. Zum Vergleich wurde ein Platinblech von 0·1 mm Dicke unter gleichen Umständen untersucht.

Es ergab sich, dass bei geringen Stromstärken die dünne Folie viel geringere Polarisation aufwies als das Blech, und dass bei steigender Stromstärke der Unterschied geringer wurde und schliesslich verschwand.

Was die Auffassung der Erscheinung anlangt, so betont der Verf., dass es sich hier nicht um die Diffusion von gasförmig abgeschiedenem Wasserstoff handle, sondern nach Helmholtz um eine elektrische Kraft, welche die positiven Wasserstoffmoleküle in das Platin hineinpresst. Insbesondere nimmt er ausdrücklich an, dass es sich um eine Bewegung der Wasserstoff- und Sauerstoffionen im Platin handle. Dem Ref. ist es schwer erklärlich, wie sich die elektrisch geladenen Ionen sollen im Metall bewegen können, ohne ihre Ladung zu verlieren; beruhen doch alle bekannten Elektrodenvorgänge gerade auf dem Umstande, dass dort die Proportionalität zwischen Stoffbewegung und Elektrizitätsbewegung aufhört; die Platinmembran müsste daher die Eigenschaften der metallischen Leitung unter den eingehaltenen Umständen verlieren.

Ein Ausgleich der entgegenstehenden Meinungen wird sich wohl durch die Betrachtung ergeben können, dass es sich um eine gewöhnliche Diffusion des im Platin gelösten elektrisch neutralen Wasserstoffs durch das Metall handelt. Die Kraft, welche diesen in das Metall hineinpresst, liegt einfach in der grossen Oberflächenkonzentration, die durch die Abscheidung der elektrischen Ladungen an der Oberfläche des Metalls bezüglich des neutralen Wasserstoffs erzeugt wird, und die bei der Berührung mit gasförmigem Wasserstoff nicht vorhanden ist. Können sich die beiderseits diffundierenden Gase Sauerstoff und Wasserstoff gegenseitig durch Wasserbildung im Innern des Metalls vernichten, so bleibt das Diffusionsgefälle immer sehr gross, und die verhältnismässig grosse Geschwindigkeit des Vorganges erscheint erklärlich. *W. O.*

---

36. Über die Entstehung von Wirbelbewegungen in einer reibungslosen Flüssigkeit von L. Silberstein (Anz. Akad. Krakau, Juni 1896). Nach den bekannten Untersuchungen von Helmholtz kann in einer reibungslosen Flüssigkeit eine vorhandene Wirbelbewegung nicht vernichtet werden, eine neue also auch nicht entstehen, wenn konservative Kräfte vorausgesetzt werden. Es ist von Schütz (Wied. Ann. **56**, 144. 1895) bemerkt worden, dass hier noch einschränkende Bedingungen gelten, und der Verf. hat die Frage eingehender untersucht. Er gelangt zu folgenden Sätzen: Entsteht in einem gegebenen Teilchen einer reibungslosen, nur konservativen Kräften ausgesetzten Flüssigkeit eine Wirbelbewegung, so fällt die anfängliche Wirbelaxe des Teilchens mit dem Element der Schnittkurve der Flächen konstanten Drucks und konstanter Dichte, zu denen das Teilchen augenblicklich gehört, zusammen; die sich bildende Wirbellinie fällt also mit dieser Schnittkurve ganz zusammen.

Ferner: Die notwendige und hinreichende Bedingung für die Entstehung einer Wirbelbewegung in einem Teilchen einer solchen Flüssigkeit ist, dass eine Fläche konstanten Drucks und eine Fläche konstanter Dichte, die bis dahin das gegebene Teilchen überhaupt nicht aufnahmen, oder aber in demselben sich berührten, sich zu schneiden anfangen, so dass das betrachtete Teilchen in dem gegebenen Moment auf ihre Schnittlinie gerät.

Auf Grund dieser beiden Theoreme werden die Verhältnisse der Wirbelfäden eingehender untersucht. Der Verf. betont besonders, dass durch die Untersuchung die Frage nach der physischen Existenz wirklicher Schnittlinien der genannten Flächen nicht berührt sei, und dass, wenn die Bedingungen zur Bildung von Wirbelfäden einmal gegeben wären, alsbald Vorgänge eintreten würden, welche die Bildung neuer Wirbelfäden unmöglich machen. *W. O.*

---

37. Bolometrische Untersuchungen über Absorptionsspektra fluoreszierender Substanzen und ätherischer Öle von B. Donath (Wied. Ann. **58**, 609—661. 1896). Nach einer eingehenden Beschreibung der benutzten Technik teilt der Verf. seine Messungen zunächst an fluoreszierenden Stoffen mit, welche die Abwesenheit irgend welcher Absorptionsstreifen für Uranin, Eosin, Fluoresceïn, Äskulin und Chlorophyll im Gebiete der längeren Wellen bis $2{\cdot}7\,\mu$ ergaben. Chlorophylllösung zeigt bolometrisch eine starke Absorption zwischen dem roten Streifen und dem Grün, während optisch dort nichts zu erkennen war. Der Verf. ist sich des Widerspruchs dieser Beobachtung mit allgemeinen Anschauungen wohl bewusst und verzichtet auf eine Deutung seines Ergebnisses.

Wasser und wässerige Lösungen gaben die bekannten Verhältnisse. Auch hat der Verf. nochmals Alaunlösung untersucht, um wieder festzustellen, dass sie sich gegen lange Wellen nicht anders verhält als reines Wasser.

Die alsdann untersuchten ätherischen Öle verschiedener Art zeigten ein sehr übereinstimmendes Verhalten: zwei Absorptionsstreifen, deren Maxima bei 1·69 und $2{\cdot}2\,\mu$ liegen. Der zweite ist stärker und breiter. Ob die Öle sauerstoffhaltig sind, hat keinen Einfluss; ebenso zeigt Petroleum und Olivenöl die gleichen Absorptionserscheinungen. Der Verf. ist deshalb geneigt, die beiden Streifen dem Vorhandensein von Kohlenstoff und Wasserstoff, unabhängig von der Art ihrer Verbindung, zuzuschreiben. Daraus wird geschlossen, dass die Molekularbewegungen, die zur synchronen Absorption führen, intermolekularer Art sind und nicht intramolekularer. Auch hebt Verf. die Thatsache hervor, dass die beobachteten Absorptionen sehr verwaschen sind und sich darin sehr von den scharfen Banden im sichtbaren Spektrum unterscheiden. *W. O.*

---

38. Über die Energieverteilung im Emissionsspektrum eines schwarzen Körpers von W. Wien (Wied. Ann. 58, 662—673. 1896). Das in der Überschrift genannte Problem ist der rein energetischen Behandlung noch nicht zugänglich, weil kein physikalischer Vorgang bekannt ist, durch den strahlende Energie von gegebener Wellenlänge umkehrbar in solche von anderer Wellenlänge überzuführen ist. Der Verf. hat deshalb nach dem Vorgange Michelsons den Maxwellschen Satz über die Verteilung der kinetischen Energie in der entsprechenden Hypothese benutzt, indem er als strahlenden Körper ein ideales Gas im Sinne der Hypothese ansieht und folgende Annahmen macht: Die Intensität φ_λ der Strahlung, deren Wellenlänge zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegt, ist proportional 1. der Anzahl Molekeln, die Schwingungen dieser Periode aussenden, 2. einer Funktion der Geschwindigkeit v und also einer Funktion von λ, so dass gesetzt werden kann

$$\varphi_\lambda = F(\lambda)\, e^{-\frac{f\lambda}{\vartheta}}.$$

Nun ändert sich die Strahlung mit der Temperatur nach der Theorie von Boltzmann und dem Verf. zunächst nach der vierten Potenz der Gesamtenergie, wozu noch eine Veränderung der Wellenlänge umgekehrt proportional der absoluten Temperatur kommt. Hiernach muss der Exponent die Gestalt

$$\frac{f(\lambda)}{\vartheta} = \frac{c}{\lambda\vartheta}$$

haben, während durch eine in der Abhandlung nachzusehende Rechnung für $F(\lambda)$ sich ergiebt $\frac{\text{konst.}}{\lambda^5}$, so dass die Gleichung wird

$$\varphi_\lambda = \frac{C}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{c}{\lambda \vartheta}}.$$

Der Verf. diskutiert die Eigenschaften dieser Formel, die er in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Gang der Erfahrung findet, und teilt mit, dass Paschen eine ganz ähnliche Formel als besten Ausdruck seiner Messungen gefunden habe; nur sei noch nicht entschieden, ob der Exponent von λ gleich 5 ist.

W. O.

---

39. **Die neuen Grundstoffe des Cleveïtgases** von J. R. Rydberg (Wied. Ann. **58**, 674—679. 1896). Aus den Spektraluntersuchungen von Runge und Paschen über das Helium aus Cleveït schliesst der Verf., dass es sich um zwei verschiedene Elemente handelt, indem die Linien eines gegebenen Elements durch den folgenden Satz zusammenhängen:

„Die Differenz zwischen dem gemeinsamen Grenzwert der diffusen und scharfen Serien und dem Grenzwert der entsprechenden Hauptserien giebt die Wellenzahl des gemeinschaftlichen ersten Gliedes der scharfen Serien und der Hauptserien."

Nach dem Nachweis dieser Beziehung an den Spektren der Alkalimetalle stellt er für Helium und das andere darin angenommene Element Parhelium (*Pa*) die betreffenden Grenzwerte zusammen; obwohl in einem Falle eine bedeutende Abweichung vorhanden ist, findet er doch genügende Gründe, diese zu erklären.

Bezüglich der Zahlenwerte der Atomgewichte wird noch der folgende Satz aufgestellt: Wenn man die Atomgewichte der Grundstoffe, welche die ersten Reihen des periodischen Systems bilden, auf ganze Zahlen abrundet, so bekommt man für die Grundstoffe ungerader Valenz ungerade Zahlen von der Form $4n-1$ und für die gerader Valenz gerade Zahlen von der Form $4n$. Ausnahmen sind *Be* mit 9 statt 8, *N* mit 14 statt 15 und *Sc* (in der Abhandlung steht durch einen Druckfehler *Se*) mit 44 statt 43. Helium mit 4 und Argon mit 20 würden unterkommen; für Parhelium passt möglicherweise 3. Indessen stehen diese Annahmen bekanntlich mit den spezifischen Wärmen im Widerspruch, und auch die Hoffnung des Verf., dass die genannten Ausnahmen bei den älter bekannten Elementen verschwinden werden, scheint dem Ref. ausserordentlich wenig Wahrscheinlichkeit zu haben.

W. O.

---

40. **Über eine lichtelektrische Nachwirkung der Kathodenstrahlen** von J. Elster und H. Geitel (Wied. Ann. **59**, 487—496. 1896). Die durch Kathodenstrahlen gefärbten Alkalichloride nach Goldstein und E. Wiedemann und Schmidt haben die Eigenschaft, bei der Bestrahlung negative Elektrizität leicht zu entladen, wie dies die reinen Alkalimetalle thun. Es ist wahrscheinlich, dass es sich auch in diesem Falle um die Wirkung der Metalle handelt, zumal Wiedemann und Schmidt wahrscheinlich gemacht haben, dass es sich um Subchlorüre oder Lösungen der Alkalimetalle in den Chloriden handelt. Auch andere Stoffe nehmen diese Eigenschaft unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen an; besonders stark der farblose Flussspat, der sich dabei bläulich violett färbt und viel wirksamer wird als der natürliche blaue Flussspat. Die Wirkung besteht auch fort, wenn die Stoffe an die Luft gebracht werden, verliert sich aber mit der Zeit, und zwar um so schneller, je hygroskopischer die Stoffe sind. Auch andere Salze zeigen ähnliche Erscheinungen, nur meist in geringerem Grade.

W. O.

---

41. Das Helmholtzsche absolute Elektrodynamometer und eine Anwendung desselben zur Messung der Spannung des Clark-Elementes von K. Kahle (Wied. Ann. **59**, 532—574. 1896). Nach einer genauen Beschreibung des Instruments und der Entwicklung seiner Theorie wird die Bestimmung des Clark-Elementes zu 1·4488 Volt bei 0° und daher 1·4322 bei 15° gegeben. Diese Zahl bezieht sich nicht auf das internationale Volt, sondern stützt sich auf das internationale Ohm mit Hilfe einer absoluten Strommessung. *W. O.*

---

42. Das Kadmium-Normalelement von W. Jäger und R. Wachsmuth (Wied. Ann. **59**, 575—591. 1896). Dies Element, welches an Stelle des Zinks und Zinksulfats Kadmium und Kadmiumsulfat enthält, zeichnet sich vor dem Clark-Element durch den sehr kleinen Wert seines Temperaturkoëffizienten aus. Der Vergleich mit normalen Clark-Elementen ergab 1·0184 Volt für das Kadmium-Element bei 20°; der Wert stellt keine internationalen Volt dar, sondern ist aus dem oben gegebenen des Clark-Elements abgeleitet, hat also nur das internationale Ohm zur Grundlage.

Das Element enthält Kadmiumamalgam mit 1 Kadmium auf 6 Quecksilber und ist im übrigen von der gewöhnlichen *H*-Form.

Der Temperaturkoëffizient ist durch folgende Formel gegeben:

$$E = 1{\cdot}019 - 3{\cdot}8 \times 10^{-5}(t-20) - 0{\cdot}065 \times 10^{-5}(t-20)^2.$$

Das Element ist in hohem Masse unempfindlich gegen starke Änderungen der Temperatur und nimmt den zukommenden Wert in sehr kurzer Zeit an.

Verschiedene Elemente, die zu verschiedenen Zeiten und aus verschiedenen Materialien hergestellt worden waren, liessen eine Übereinstimmung auf ein Zehntausendstel erreichen. Von Vorsichtsmassregeln ist nur zu erwähnen, dass die Kadmiumsulfatlösung durch Kadmiumhydroxyd erst basisch und dann durch Kochen mit Merkurosulfat neutral gemacht werden muss, wenn volle Genauigkeit erreicht werden soll. Die übrigen Bestandteile beanspruchen keine besondere Sorgfalt. In Bezug auf Konstanz steht das Kadmiumelement dem Clarkelement nicht nach, so dass es sich zur allgemeinen Einführung empfiehlt, zumal seine elektromotorische Kraft sehr nahe einem Volt liegt. *W. O.*

---

43. Allotropie des Zuckers von F. G. Wiechmann (Journ. Phys. Chem. 1, 60—74. 1896). Der Verfasser schildert die bekannte Umwandlung des amorphen, durch vorsichtiges Schmelzen mit etwas Wasser erhaltenen Rohrzuckers in krystallinischen und beschreibt insbesondere die gleichfalls nicht unbekannte Thatsache, dass sich die Krystallisation von ihrem Anfangspunkte aus kugelförmig (in Platten kreisförmig) verbreitet. Zucker, der unter Zusatz einer Spur Soda oder Kalk geschmolzen worden war, krystallisierte viel leichter als ohne dies; gleichzeitig enthielt der alkalische Zucker bedeutend weniger reduzierenden Zucker nach dem Schmelzen, als der zusatzfreie. Der Verf. schreibt das Krystallisieren den Spuren der zugesetzten Salze zu; der Ref. möchte eher das Ausbleiben der freiwilligen Krystallisation der Anwesenheit des umgewandelten Zuckers in den zusatzfreien Schmelzen zuschreiben, da die krystallisationsverhindernde Wirkung solcher Zusätze wohlbekannt ist.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Krystallisation wurde gemessen, und nach einem anfänglichen langsameren Stadium hernach konstant gefunden, indem der undurchsichtige Kreis des krystallisierten Zuckers rund um ein Millimeter täglich sich vergrösserte.

Zum Schluss erörtert der Verf. die Ursachen der Umwandlung der einen Zuckerart in die andere und kommt zu keinem befriedigenden Schluss. In der That handelt es sich hier um eine einfache monotrope Umwandlung des bei gewöhnlicher Temperatur unbeständigen amorphen Zuckers in den krystallinischen. Auf die etwaige Verursachung dieser Umwandlung durch vorhandene Spuren krystallinischen Zuckers, die als Keime wirken, hat der Verf. nicht acht gegeben.

W. O.

---

44. Über eine Wirkung der Röntgenstrahlen auf den Dampfstrahl von F. Richarz (Wied. Ann. **59,** 592—594. 1896). Nach einer Beobachtung Röntgens wird mit X-Strahlen beleuchtete Luft leitend und behält diese Eigenschaft auch nach der Bestrahlung einige Zeit bei. Der Verf. führt dies im Anschluss an andere Forscher auf das Auftreten von Gas-Ionen zurück und erinnert daran, dass auch die von ihm und Rob. v. Helmholtz (**6,** 373) beschriebenen Verdichtungserscheinungen an einem Dampfstrahl mit dem Auftreten solcher Gasionen im Zusammenhange zu stehen scheinen. Demgemäss erwartete er das Auftreten der Verdichtungserscheinung am Dampfstrahl auch bei der Belichtung mit Röntgenstrahlen. Er erhielt in der That eine Wirkung, wenn auch keine besonders starke. Diese bleibt auch bestehen, nachdem alle unmittelbare Influenzwirkung durch vorhandene statische Elektrizität und deren Schwankungen ausgeschlossen war.

W. O.

---

45. Die Abhängigkeit der Diffusionsfähigkeit von der Anfangskonzentration bei verdünnten Lösungen von W. Kawalki (Wied. Ann. **59**, 637—651. 1896). Der Verf. hat bei früheren Versuchen (**15,** 328) eine Unregelmässigkeit im Verlauf der Diffusionskoëffizienten bei verdünnteren Lösungen beobachtet, die mit der gegenwärtigen Theorie dieser Vorgänge unvereinbar war. Um sich die Überzeugung zu verschaffen, das bei jenen Versuchen keine Störungen durch Konvektion eingetreten waren, wiederholte er sie in einem Kellerraum des Züricher physikalischen Institutes, der sich so tief unter der Erde befindet, dass seine Temperatur im Laufe eines Jahres nur um zwei Grade wechselt. Dabei ergab sich für Natriumacetat, das früher stark abgewichen war, eine vortreffliche Übereinstimmung mit dem von Nernst aus der Leitfähigkeit berechneten Werte.

Auch Harnstoff wurde untersucht; hier ergab sich das Auftreten unregelmässiger Werte schon bei verhältnismässig grösseren Konzentrationen. Die Erklärung wurde darin gefunden, dass das spezifische Gewicht der Harnstofflösungen viel weniger von dem des Lösungsmittels abweicht, als das des Natriumsalzes, also viel früher die Unterschiede zu klein werden, um die Vermischung der übereinanderliegenden Schichten zu verhindern. Die Grenze liegt für Natriumacetat bei 0·5 Prozent.

Auch in Alkohol wurden Diffusionsversuche mit beiden Stoffen gemacht. Das Verhältnis der Konstanten für Alkohol und Wasser war 2·31, erheblich kleiner, als bei den anderen Salzen, wo es sich um 3·1 bewegt (Kaliumacetat hat 2·5).

Noch kleiner ist es beim Harnstoff, nämlich 1·79, und der Verf. fragt, ob dies ein grundlegender Unterschied zwischen Elekrolyten und Nichtelektrolyten sei.

W. O.

---

46. **Über das Verhalten des Antipyrins gegen Halogenalkyle** von L. Knorr (Lieb. Ann. **293**, 1—69. 1896). Eigentümliche Verhältnisse, die sich bei den Additionsprodukten der Halogenalkyle mit Antipyrin zeigten, und deren Einzelheiten hier nicht erörtert werden können, veranlassen den Verf. zu folgender Auffassung der Tautomerieerscheinungen und der chemischen Vorgänge zwischen organischen Stoffen überhaupt:

„Die moderne Dissociationstheorie lehrt, dass die Reaktionen, die wir mit verdünnten Lösungen der Leiter zweiter Klasse vornehmen, Ionenreaktionen sind.

Bei den Nichtleitern darf wohl allgemein die Wärmedissociation als die Ursache der Reaktionsfähigkeit angesehen werden.

Chemische Reaktionen werden nur dadurch ermöglicht, dass oberhalb bestimmter Temperaturgrenzen unter einer grösseren Zahl von Molekülen sich immer einzelne im dissociierten Zustande befinden.

Diese Schaltungsstücke der dissociierten Moleküle, welche sich gewissermassen im naszierenden Zustande befinden, sind es, welche chemische Umsetzungen einleiten, mag der Dissociationsgrad ein auch noch so geringer sein. . . .

Alle chemischen Reaktionen, auch die der Nichtleiter, sind durch das Vorhandensein freier Valenzen (oder Valenzkörper) bedingt."

Der Verf. unterscheidet bei der nichtelektrolytischen Dissociation die Fälle, dass ein vollständiger Zerfall eintritt, und dass bloss zwei Valenzen mehrwertiger Atome sich trennen, ohne dass die Molekel selbst zerfällt. Als Beispiel für letztere Art des Zerfalls wird das Äthylen angeführt, in welchem ein Teil der Molekeln wirklich doppelt gelungenen Kohlenstoff enthält, ein anderer aber zwei freie Valenzen; nur die letzteren sind fähig, Additionsreaktionen einzugehen, und bilden sich, wenn sie verbraucht werden, auf Kosten der anderen von neuem.

Die Fälle der Tautomerie, wo nicht die Molekeln sondern Ionen reagieren, lassen sich so deuten, das die elektrische Ladung von einer Stelle auf die andere übergeht, also z. B. bei der Cyansäure bald am Sauerstoff, bald am Stickstoff befindlich ist.

Auf Grund dieser Ansichten deutet der Verf. die oben erwähnten Eigentümlichkeiten, die er beim Antipyrin beobachtet hat, und weist auch auf ihre Anwendung im Falle der von Wislicenus (**21**, **171**) beobachteten Tautomerieverhältnisse.

Hierzu ist zu bemerken, dass die Möglichkeit einer elektrolytischen Aufspaltung von „inneren Salzen", wie sie z. B. die Betaine sind, wiederholt ins Auge gefasst worden ist; so sind insbesondere von G. Bredig auch Versuche ausgeführt worden, solche Zustände zu erkennen. Nach dieser Seite würde dem nichts im Wege stehen, auch in allen Fällen, die der Verf. als durch gewöhnliche Dissociation veranlasst ansieht, elektrolytische Dissociation anzunehmen, und so die schon mehrfach angedeutete elektrische Theorie der chemischen Vorgänge (vergl. Lehrb. d. Allg. Chemie, **2**, 805) durchzuführen zu versuchen. Indessen sind hier noch manche Schwierigkeiten zu überwinden, und auch bei den Darlegungen des Verf. vermisst man, wie gewöhnlich bei den in der Chemie gebräuchlichen molekularhypothetischen

Betrachtungen, die Hervorhebung der experimentellen Handhaben zur Definition der eingeführten Begriffe. Doch bedarf es vielleicht nur dieses Hinweises, um den Verf. zu veranlassen, seine jedenfalls interessanten Betrachtungen auch nach dieser wichtigen Seite hin auszudehnen. *W. O.*

---

47. Studien über Tautomerie von L. Knorr. **I. Isomerieerscheinungen bei den Diacylbernsteinsäureestern.** (Lieb. Ann. **293**, 70—120. 1896.)

Es wird dargelegt, dass nach der Theorie von van't Hoff unter Berücksichtigung der möglichen Keto- und Enolformen nicht weniger als dreizehn verschiedene isomere Äthylester der Dibenzoyl- oder Diacetylbernsteinsäure zu erwarten sind. Der Verf. hat deren drei in beiden Fällen erhalten und an diesen ganz dieselben Verhältnisse wiedergefunden, die W. Wislicenus am Formylphenylessigester (**21**, 171) und Claisen in ähnlichen Fällen beobachtet haben. Es bilden sich zwei isomere Ketoformen, die krystallinisch sind und sich ineinander verwandeln lassen, und eine flüssige Enolform, die aus jenen beiden durch Auflösen in Kalilauge und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden kann. Die letztere wandelt sich in ein Gemisch der beiden Ketoformen unter verschiedenen Verhältnissen um; letztere geben wieder beim Schmelzen geringe Mengen der Enolform. Diese Umwandlungen sind beim Benzoylester verhältnismässig träge, beim Acetylester sehr schnell.

In den angefügten theoretischen Schlussfolgerungen erörtert der Verf. die verschiedenen „Stabilitätsgebiete" der isomeren Formen und giebt dabei seinen Ansichten Ausdruck, die von denen Claisens einigermassen abweichen. Von einer Darstellung dieser Verschiedenheiten kann hier abgesehen werden, da eine klare Auffassung der vorhandenen Verhältnisse nur möglich ist, wenn man die wesentlichen Verschiedenheiten der Umwandlungserscheinungen, je nachdem es sich nur um feste, oder auch um flüssige Formen handelt, sachgemäss in Rechnung zieht: im ersten Falle sind nur vollständige, im anderen nur unvollständige Umwandlungen zu erwarten.

Ferner geben die angestellten Beobachtungen ausgezeichnete Beispiele für den vom Referenten jüngst aufgestellten Satz, dass bei der Bildung umwandelbarer Formen nicht die beständigste, sondern die nächstliegende, d. h. meist die unbeständigste in erster Linie entsteht. Im übrigen scheinen die beiden festen Ketoformen sich ganz ebenso zu verhalten, wie polymorphe Stoffe, d. h. entweder monotrop oder enantiotrop bezüglich ihrer gegenseitigen Umwandlung zu sein.

Es kann nur der schon früher ausgesprochene Wunsch wiederholt werden, dass diese interessanten und offenbar sehr verbreiteten Isomerieverhältnisse eingehend vom Standpunkte der neueren Theorien, insbesondere dem der Phasenregel und des oben angeführten Gesetzes über die Reihenfolge der Bildung verschiedener Formen untersucht werden. Auch der Verf. spricht seine Meinung dahin aus, dass die quantitative Aufdeckung der Verhältnisse nur mittels physikalischer Methoden zu erwarten ist. *W. O.*

---

48. Leitungsvermögen der schwarzen Kohle für Wärme und Elektrizität von L. Cellier. (Dissert. Zürich 1896. 132 S.) Die ausgedehnte und sorgfältig durchgeführte Arbeit beginnt mit der Aufstellung der Differentialgleichungen für den Fall der Wärmeleitung in einem Cylinder, der zuerst auf eine höhere Tempera-

tur erwärmt ist und dann an seiner Basis abgekühlt wird, während seine übrigen Flächen sich in Luft von derselben Temperatur wie die der gekühlten Basis befinden. Die Temperatur einer Stelle des Cylinders wird fortlaufend gemessen. Da die hier eintretende Temperaturverminderung eine Folge sowohl der inneren, wie der äusseren Wärmeleitung ist, wird eine zweite Versuchsreihe dazugenommen, in welcher sich der Cylinder völlig in Luft von der konstanten niedrigen Temperatur befindet, und daher nur durch äussere Leitung Wärme verliert.

Eine ähnliche Rechnung wird sodann für den Fall eines Parallelepipedons unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

Die experimentelle Anordnung bestand darin, dass der Cylinder, bezw. das Prisma auf eine dünne Kupferplatte gesetzt wurde, die einen der Grundfläche entsprechenden Ausschnitt besass; gegen diese wurde der Strom der Wasserleitung gerichtet, der stundenlang konstante Temperatur zeigte. Über den Cylinder wurde ein doppelwandiges Gefäss gestülpt, zwischen dessen Wänden gleichfalls Leitungswasser floss. Die erforderliche zweite Versuchsreihe war der ersten ganz ähnlich, nur dass der Cylinder auf eine Nadel gestellt wurde, die sich auf einem ganzen Bodenblech befand. Die Temperaturbestimmung geschah mittels eines Elementes Konstantan-Eisen durch Galvanometerablesungen.

Das Ergebnis der Versuche war, dass erstens die Wärmeleitung der Kohle in hohem Masse von der Temperatur abhängig ist; und zwar liegt die Veränderlichkeit in solchem Sinne, dass die bekannte Veränderlichkeit der spezifischen Wärme entgegengesetzt wirken müsste. Es wurde deshalb die Wärmeleitung für ein sehr kleines Temperaturgebiet (etwa 5°) bestimmt.

Die Messungen der spezifischen Wärme geschahen mit dem Eiskalorimeter, die der elektrischen Leitfähigkeit nach der üblichen Brückenmethode.

Zur Untersuchung gelangten vier Arten Kohle: Graphit (mit 20% Thon), Retortenkohle, französische Bogenlichtkohle, Bogenlichtkohle von Siemens.

Das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten war der Reihe nach 53·7, 2·16, 1·84 und $2{\cdot}51 \times 10^6$, während es bei den Metallen nach den Messungen von Weber zwischen 0·07 und $0{\cdot}12 \times 10^6$ schwankt. Bezüglich des Verhältnisses der Leitfähigkeiten für Wärme und Elektrizität gehört somit die Kohle einem ganz anderen Typus an, als die Metalle, und von der dort annähernd vorhandenen Proportionalität beider Grössen bleibt bei der Kohle nichts übrig. Übrigens nehmen beide Leitfähigkeiten bei der Kohle mit steigender Temperatur zu, die für Wärme aber sehr viel mehr, als die für Elektrizität.

Von der Mitteilung der Zahlenergebnisse kann abgesehen werden, da sie sich auf individuelle Proben beziehen und keinen allgemeinen Wert haben. Die vergleichenden Messungen sind alle an denselben Stücken ausgeführt worden.

W. O.

---

49. Über den Einfluss des Druckes auf die Inversionskonstante einiger Säuren von O. Stern (Wied. Ann. **59**, 652—663. 1896). Die Untersuchung bezieht sich auf dasselbe Problem, das bereits von Rothmund (**20**, 168) in weiterem Umfange bearbeitet worden ist. Es wird daher genügen, auf das Vorhandensein der Arbeit hinzuweisen.

W. O.

---

50. Über die Diffusion von Sulfiden durch Stahl von E. D. Campbell (Amer. Chem. Journ. **18**, 707—719. 1896). Schwefeleisen, das in das Bohrloch einer Stahl-

stange gebracht worden war, verschwand beim Glühen des Stahls sehr schnell. In dem Metall konnte keine erhebliche Zunahme an Schwefel gefunden werden, wohl aber war das aussen angesetzte Oxyd schwefelhaltig. Bei der genaueren Verfolgung der Erscheinung ergab sich, dass reines Schwefeleisen sich nicht so verhält; es bleibt unverändert im Bohrloch, indem es zusammenschmilzt; wird aber das Schwefeleisen mit etwas Magneteisen verschmolzen, so zeigt das entstandene Oxysulfid die Eigentümlichkeit des schnellen Diffundierens durch Stahl.

Schwefelkupfer diffundiert nicht durch Stahl; wird es aber mit Eisenoxysulfid vermischt, so wandert es mit, und das Kupfer findet sich nach sehr kurzer Zeit in dem aussen gebildeten Oxyd. Dabei verbreitet sich wie beim Eisensulfid das geschmolzene Sulfid nicht nur in der nächsten Nähe des Bohrloches, sondern fliesst durch 5 cm lange Strecken des Metalls in ganz kurzer Zeit.

Schwefelnickel wird in ganz geringer Menge von Eisenoxysulfid mitgenommen.

Die Versuche waren aus dem Grunde angestellt worden, weil der Verf. die Behauptung prüfen wollte, dass die Kohle nur im elementaren Zustande, nicht als Eisenverbindung durch Stahl diffundieren könne. Aus den Versuchen ergiebt sich, dass auch Verbindungen des Eisens durch das Metall sich verbreiten, dass also die obige Ansicht falsch ist. Ob es sich freilich bei diesen Vorgängen, die sich in wenigen Sekunden nach dem Schmelzen des Sulfids vollziehen, um eine wirkliche Diffusion handelt, erscheint wegen der grossen Geschwindigkeit unwahrscheinlich. Vielmehr macht es den Eindruck, als wenn sich das Oxysulfid in dem heissen Metall kapillar verbreitet, wie Tinte in Löschpapier. *W. O.*

---

51. Über den absoluten Wert der Wärmeleitung der Luft von A. Winkelmann (Wied. Ann. **58**, 180—187. 1896). Da bezüglich der vom Verf. ermittelten Werte Zweifel geäussert worden waren, die sich wegen rechnerischer Schwierigkeiten bei der angewandten Apparatform (Cylinder) nicht heben liessen, so wurden neue Versuche mit einem kugelförmigen Apparate angestellt, an dem die Rechnung streng durchgeführt werden kann. Das Ergebnis war 0·0000568 für die Wärmeleitfähigkeit der Luft bei 0°, während die früheren Messungen 0·0000555 ergeben hatten. Es liegt also wesentlich eine Bestätigung des älteren Wertes vor.

W. O.

---

52. Emil du Bois-Reymond von J. Rosenthal (Verh. der phys. Ges. zu Berlin, 1897, 6—30). Eine eingehende, mit Liebe geschriebene Darstellung der Thätigkeit des jüngst verstorbenenen bedeutenden Physiologen. Da sich in dessen Wirken ein guter Teil zeitgeschichtlicher Wissenschaftsentwicklung und Weltanschauung widerspiegelt, so hat deren Schilderung ein weitergehendes Interesse. Hoffentlich bildet sie nur die Vorarbeit zu einer eingehenderen Darstellung des Lebens und der Thätigkeit du Bois-Reymonds; bei der ungewöhnlichen Ausdehnung der Interessen und Beziehungen desselben liegt hier unzweifelhaft ein überaus lehrreiches und dankbares Material zur Darstellung vor. *W. O.*

---

53. Über die durch isotherme Destillation zu erzeugenden Druckdifferenzen von M. Reinganum (Wied. Ann. 764—768. 1896). Es wird die von W. Thomson angegebene Betrachtung, dass an der Oberfläche kapillar gehobener

Flüssigkeiten ein um so viel geringerer Dampfdruck herrschen muss, als der hydrostatische Druck der entsprechenden Dampfsäule beträgt, benutzt, um umgekehrt die erreichbare Kapillarhöhe bei gegebener Dampfdruckverminderung zu berechnen. Die Rechnung hat Interesse für die Frage des Saftsteigens in den Pflanzen. *W. O.*

---

54. **Über Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten** von O. Wiedeburg (Wied. Ann. **59,** 742—750. 1895). Es wird auf einige Grössen hingewiesen, deren Berücksichtigung der Verf. für wesentlich bei der Beurteilung der Ergebnisse hält, welche bisher bezüglich der im Titel genannten Frage erhalten worden sind. *W. O.*

---

55. **Über den Übergang der Kohle aus dem nichtleitenden in den leitenden Zustand** von G. Brion (Wied. Ann. **59,** 715—735. 1896). Der bei der Bildung des Glühlampenfadens eintretende Vorgang ist eingehender untersucht worden, indem die Wirkung verschiedener Temperaturen auf die Kohle durch die dadurch erzielte Änderung der Leitfähigkeit gemessen wurde. Es ergab sich, dass merkliche Leitung von 700° ab eintritt; je höher die Temperatur gesteigert wird, um so besser wird die Leitung. Der in der Hitze angenommene Zustand ist indessen bei niedriger Temperatur nicht beständig, denn die Leitfähigkeit geht gleich nach dem Erkalten, ja schon während desselben zurück, und zwar am meisten bei den schwach erhitzt gewesenen Kohlen. Gasokklusion scheint nicht die Ursache zu sein; der Verf. nimmt „molekulare“ Zustandsänderungen, d. h. Zustandsänderungen unbekannter Art an. *W. O.*

---

56. **Experimentelle Untersuchung über die absolute Wärmeleitungskonstante der Luft** von E. Müller (Wied. Ann. **60,** 82—119. 1897). Indem wegen der Versuchsanordnung und Berechnung der sorgfältigen und eingehenden Arbeit auf die Abhandlung selbst verwiesen wird, sei das Zahlenergebnis angeführt; es ist 0·0000557, sehr nahe den von Winkelmann angegebenen Werten. *W. O.*

---

57. **Über die Behandlung von Hochspannungsakkumulatoren** von L. Zehnder (Wied. Ann. **60**, 47—54. 1897). Da bei physikochemischen Arbeiten die Anwendung hochgespannter Ströme neue und wichtige Gebiete eröffnen wird, so sei an dieser Stelle auf die im Titel genannten Mitteilungen hingewiesen, die aus längerer praktischer Erfahrung stammen. Ihrer Natur nach eignen sich solche Darlegungen nicht zum Auszuge, und der Ref. begnügt sich mit dem Hinweis, dass auch nach seinen Erfahrungen das Übergiessen der Akkumulatorensäure mit einer Schicht von flüssigem Paraffin eine ganze Reihe bedeutender Vorteile für das Arbeiten hat. *W. O.*

---

58. **Dielektrizitätskonstanten bei tiefen Temperaturen** von R. Abegg (Wied. Ann. **60**, 54—60. 1897). Die Untersuchungen erstreckten sich bis auf etwa —90° hinunter; in allen Fällen nahm die Dielektrizitätskonstante mit fallender Temperatur zu, und zwar in um so grösserem Masse, je grösser ihr Wert selbst ist. Die Abweichungen von der Maxwellschen Beziehung wachsen also mit ab-

nehmender Temperatur. Für Äther, Äthyl- und Amylalkohol, auch wässrigen Weingeist ist der relative Koëffizient gleich gross, so dass sich deren Dielektrizitätskonstanten durch die Formel

$$D_T = D_0 e^{-\frac{T}{190}}$$

darstellen lassen, wo T die absolute Temperatur und D_0 die (hypothetische) Dielektrizitätskonstante beim absoluten Nullpunkt darstellt. Toluol weicht indessen hoffnungslos ab, so dass die Beziehung sicher nicht allgemein ist.

Alkohol von 90 Volumprozent zeigte bei allen untersuchten Temperaturen einen Wert, der das 1—2fache von dem des reinen Alkohols ist und sich oberhalb 0° additiv aus den Werten für Alkohol und Wasser berechnet. Daraus ergab sich die Möglichkeit, die Konstante des Wassers unter Null zu berechnen, die nach dem Gesagten natürlich auch dem obigen exponentiellen Gesetz folgt. *W. O.*

---

59. Über die Bestimmung der Diffusionskoëffizienten einiger Gase für Wasser von G. Hüfner (Wied. Ann. **60**, 134—168. 1897). Um die Fehlerquelle zu vermeiden, die bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung darin liegt, dass das von oben in die Flüssigkeit tretende Gas Lösungen von höherer Dichte erzeugt und dadurch Konvektion eintritt, benutzte der Verf. folgende Anordnung. In dem oberen Teil der Gasmessröhre ist eine Platte von Hydrophan angebracht, auf die das Wasser geschichtet wird. Das Gas berührt die Hydrophanplatte von unten, und die gesättigten Schichten bilden sich gleichfalls von unten aus. Durch geeignete Einrichtung wird der Gasdruck in der Röhre konstant erhalten und die Luft über dem Wasser ohne Verdunstung erneuert; dann ist die Diffusion proportional dem Diffusionskoëffizienten und umgekehrt proportional der Höhe der Wassersäule. Durch die Verbindung zweier Versuche mit verschieden hoher Wassersäule lässt sich der Einfluss der Hydrophanplatte berechnen, bez. eliminieren. Versuche, die auf diese Weise mit Kohlendioxyd angestellt wurden, ergaben für cm und Tag 1·35, sehr nahe einer von Stefan mitgeteilten Messung.

Für Stickoxydul wurde der gleiche Wert 1·35 beobachtet.

Für weniger absorbierbare Gase kommt der Umstand in Betracht, dass gleichzeitig mit dem Austreten des inneren Gases ein Eintreten des äusseren stattfindet; nach Exner ist dieser Austausch proportional den Diffusionskonstanten und umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus den Dichten der Gase. Ein auf diese Weise mit Sauerstoff angestellter Versuch ergab indessen für diesen 1·96 (statt 1·62) und für Stickstoff 1·33 statt 1·73. Wasserstoff gegen Kohlendioxyd gab 4·09 statt des erwarteten Wertes 6·47. Auch ein Versuch mit Wasserstoff gegen Luft ergab für die Diffusion des ersteren einen zu kleinen Wert. Dagegen wurde für Sauerstoff-Stickstoff eine gute Übereinstimmung mit der Theorie erzielt.

Nach einer anderen, von Stefan angegebenen Methode der Diffusion in einen langen kapillaren Wasserfaden gelang es auch nicht, für Wasserstoff einen befriedigenden Wert zu erhalten. Chlor gab eine gute Übereinstimmung, Ammoniak dagegen weicht nach den Versuchen von J. Müller hoffnungslos ab.

Dem Ref. scheint die auf der kinetischen Hypothese beruhende Annahme, dass die Diffusionskonstante der Quadratwurzel aus der Dichte proportional sein müsse, gänzlich zweifelhaft. *W. O.*

---

60. Über korrespondierende Temperaturen (bei gleichen Dampfdrucken) von J. A. Groshans (Wied. Ann. **60**, 169—173. 1897). Der Verf. erinnert an seine bis 1849 zurückreichenden Formulierungen des Gesetzes der korrespondierenden Siedetemperaturen, wonach das Verhältnis zwischen der in absoluter Zählung gerechneten Siedetemperatur zweier verschiedener Stoffe bei gleichem Drucke unabhängig von diesem Drucke ist. Als Beispiel giebt er Wasser und Methylalkohol, bei denen das Verhältnis sehr wenig um einen Mittelwert schwankt, während sich der Druck zwischen 1·3 und 936 cm ändert. Ferner teilt er eine Tabelle von 24 durch Anschütz auf den Siedepunkt bei niederem Drucke untersuchten Stoffen mit, welche gleichfalls mehr oder weniger annähernd dem Gesetz gehorchen. Die grösste Abweichung zwischen beobachteter und berechneter Siedetemperatur beläuft sich auf 5·7°. *W. O.*

---

61. Helmholtz Memorial Lecture von G. F. Fitzgerald (Journ. Chem. Soc. 885—912, 1896). Die bemerkenswerteste Eigentümlichkeit dieser zur Erinnerung an Helmholtz vor der Londoner chemischen Gesellschaft gehaltenen Vorlesung ist der Umstand, dass in ihr ausserordentlich wenig von dem die Rede ist, was Helmholtz gedacht und gethan hat, und sehr viel von dem, was der Redner persönlich über mancherlei Fragen der physikalischen Chemie denkt. Da er sich überall auf einen völlig kinetisch-dogmatischen Boden stellt, so kommt, wie gewöhnlich auf diesem Boden, für die Sache wenig genug heraus. Doch haben die Auseinandersetzungen immerhin den Wert, dass der Verf. mit grosser Aufrichtigkeit die Schwierigkeiten zeigt, in die man sich auf Schritt und Tritt verwickelt, wenn man versucht, mittels der Theorie der Wirbelatome oder der kinetischen Theorie der Aggregatzustände von experimentell erwiesenen Thatsachen und Beziehungen Rechenschaft zu geben. *W. O.*

---

62. Über verdünnte ferromagnetische Amalgame von H. Nagaoka (Wied. Ann. **59**, 66—83. 1896). Die beschriebenen Versuche lassen ein ziemlich verwickeltes Verhalten der untersuchten Amalgame von Eisen, Kobalt und Nickel erkennen, dessen Schilderung im einzelnen hier zu weit führen würde. Es erscheint wahrscheinlich, dass man es bei diesen Amalgamen nicht mit reinen Lösungen zu thun hat, sondern mit Gemischen von sehr verdünnten Lösungen und dem festen Metall, bez. einer festen Verbindung desselben mit Quecksilber. Da bei einem solchen Gemisch Übersättigungserscheinungen der verschiedensten Art eintreten können, so lassen sich sehr mannigfaltige Verhältnisse von vornherein erwarten. *W. O.*

---

63. Beiträge zur Theorie der elektrischen Entladung in Gasen von O. Lehmann (Verh. d. naturw. Vereins Karlsruhe, **12**, 64 S. 1896). Der ziemlich ausgedehnte Aufsatz macht den Eindruck, als wenn er aus Vorträgen des Verf. vor einem grösseren Kreise entstanden wäre. Er beginnt mit der Darlegung der elektrischen allgemeinen Gesetze an der Hand mechanischer Bilder, worauf Darlegungen über magnetische Energie folgen, solche über Wellenbewegung leiten auf die Schilderung der oscillatorischen elektrischen Entladungen über. An Versuche über diesen Gegenstand, die in ungewöhnlich grossem Massstabe ausgeführt worden sind, schliesst der Verf. theoretische Auseinandersetzungen, bezüglich deren er sich die

Erhärtung durch eingehende Untersuchungen vorbehält. Bemerkungen über die ungenügende Beschaffenheit der dem wissenschaftlichen Forscher zu Gebote stehenden Mittel und Hinweise auf die ausgedehnte private Unterstützung der Wissenschaft in Amerika durch die dortigen Millionäre machen den Beschluss. *W. O.*

---

64. Über die Methoden zur Bestimmung der Trockenheit gesättigten Dampfes und des Zustandes des Dampfes von O. Reynolds (Mem. and Proc. Manchester **41**, Nr. 3, 1—14. 1896/1897). Der Verf. erörtert die Unsicherheit, welche den üblichen Bestimmungen des Gehaltes an flüssigem Wasser im Dampfe anhaften, und legt dar, dass sie sich vermeiden lassen, wenn man das meist gebräuchliche Verfahren, die Messung von Druck und Temperatur vor und nach dem Durchgang durch eine enge Röhre, dahin erweitert, dass man nicht nur bei einem zweiten Druck beobachtet, sondern bei mehreren. Erst wenn durch weitere Druckverminderung sich die Temperatur nicht mehr ändert, kann man annehmen, dass der Dampf den Gasgesetzen gehorcht. Er stellt Versuche nach diesem Plan in Aussicht. *W. O.*

---

65. Die Fortschritte der physikalischen Chemie von W. A. Noyes (Proc. Amer. Assoc. for the Adv. of Science **45**, 17 S. 1896). Es wird zunächst hervorgehoben, dass von der Vorstellung, die du Bois-Reymond sich über die Entwickelung der Chemie gemacht hat, als er die physikalische Chemie die Chemie der Zukunft nannte, und die wesentlich auf eine Art Astronomie der Atome hinauslief, sich während der im letzten Dezennium erfolgten schnellen Entwickelung der physikalischen Chemie nichts erhebliches verwirklicht hat; diese Betrachtungsweise spielt in der organischen Chemie eine viel grössere Rolle, als in der physikalischen. Trotz dieses geschichtlichen Beweises von der Unfruchtbarkeit dieser Vorstellungsreihe in dieser Richtung, möchte der Verf. doch nicht glauben, dass die Molekularhypothese entbehrlich ist, da sie der systematischen Chemie in den Strukturformeln so grosse Dienste geleistet hat.

Alsdann geht der Verf. zu einer übersichtlichen Darstellung der vielfach geschilderten Fortschritte über, die wir den Arbeiten von van't Hoff und Arrhenius, sowie ihrer Arbeitsgenossen verdanken, und erläutert ihre Bedeutung an einigen Beispielen aus der analytischen Chemie. Zum Schlusse deutet er kurz auf die anderen Gebiete der allgemeinen Chemie hin, insbesondere auf die Stöchiometrie der optischen Eigenschaften. *W. O.*

---

66. Die Absorption verdünnter Säuren durch Seide von J. Walker und J. R. Appleyard (Journ. Chem. Soc. 1896, 1334—1349). Zum Zwecke der Aufklärung der Färbeerscheinungen haben die Verf. das Verhalten von Seide zunächst gegen Pikrinsäure untersucht, und im Anschluss daran die Wirkung dieser Säure auf Diphenylamin und die anderer Säuren auf Seide. Ihre Versuchsergebnisse fassen sie folgendergestalt zusammen.

Wird Seide mit Pikrinsäure gefärbt, so bildet sich ein wirklicher Gleichgewichtszustand aus, der von der ursprünglichen Verteilung des Materials unabhängig ist. Wird die Konzentration der Pikrinsäure in der Seide beim Gleichgewicht mit s bezeichnet, und die im Wasser mit w, so besteht zwischen beiden Grössen die

Beziehung $s . \sqrt[2.7]{w} = \text{konstant}$. Gemäss der Auffassung der Färbung als fester Lösung würde diese Formel bedeuten, dass das Molekulargewicht der in Wasser gelösten Pikrinsäure 2·7 mal grösser ist, als das der in Seide „gelösten“ Pikrinsäure. Dies ist indessen, wie wir wissen, unzulässig, da 2·7 grösser ist als die Einheit, und das Molekulargewicht der Pikrinsäure in Wasser das kleinste ist, das mit ihrer Formel vereinbar ist.

Werden andere Lösungsmittel als Wasser benutzt, so scheint die Geschwindigkeit und der Betrag der Färbung mit der dissociierenden Kraft des Lösungsmittels im Zusammenhange zu stehen. Seide nimmt aus Benzol oder Perchlormethan keine Pikrinsäure auf, dagegen leicht aus Alkohol und weniger leicht aus Äther und Aceton. Das Verhältnis der schliesslichen Konzentrationen in wässerigen und alkoholischen Lösungen, das zu einer bestimmten Färbung der Seide erforderlich ist, ergab sich als annähernd proportional der Löslichkeit der Pikrinsäure in beiden Lösungsmitteln.

Ein Vergleich der Beträge, in welchen verschiedene Säuren von Seide aufgenommen werden, ergab, dass in dieser Beziehung zwei Klassen vorhanden sind: die aromatischen Säuren mit verhältnismässig grosser Absorption, und die nicht aromatischen mit geringer. In beiden Klassen besteht ein annähernder Parallelismus zwischen der Stärke der Säure und dem aufgenommenen Betrage. Die Zufügung von Calciumbenzoat zu einer Lösung von Benzoësäure vermindert erheblich deren Absorption, Alkalibenzoate zeigen aber keine solche Wirkung.

Wäre die Färbung eine rein chemische Aufnahme des Farbstoffes durch die Faser, so fordert die Theorie der Massenwirkung, dass die Gleichgewichtskonzentration des Färbebades bei einer gegebenen Temperatur konstant sein sollte, unabhängig von der Menge der verwendeten Stoffe. Für den Fall der wirklichen Färberei ist dies nicht bekannt; beim „Färben“ von Diphenylamin mit Pikrinsäure aus wässeriger Lösung wurde indessen gefunden, dass dies in der That der Fall ist.

W. O.

---

67. Über den elektrischen Widerstand des reinen Quecksilbers bei der Temperatur der flüssigen Luft von J. Dewar und J. A. Fleming (Proc. Roy. Soc. **60**, 76—81. 1896). Quecksilber wurde zuerst wie gewöhnlich gereinigt und dann mehrmals bei sehr gelinder Erwärmung im leeren Raume destilliert. Mit diesem möglichst reinen Metall ergab sich die Zunahme des Widerstandes sehr nahe proportional der absoluten Temperatur; die Extrapolation auf den Widerstand Null ergiebt als zugehörige Temperatur — 283 in Graden des Platinwiderstandsthermometers. In der Nähe des Schmelzpunktes vermehrt das Quecksilber seinen Widerstand plötzlich sehr bedeutend. In diesem Falle, wo das Metall besonders rein und frei von mechanischer Beeinflussung war, bestätigt sich das Gesetz von Clausius besonders gut.

W. O.

---

68. Über den elektrischen Widerstand des Wismuts bei der Temperatur der flüssigen Luft von J. Dewar und J. A. Fleming (Proc. Roy. Soc. **60**, 72—75. 1896). In einer früheren Untersuchung (**19**, 159) hatten die Verf. beim Wismut Abweichungen von dem Verhalten der reinen Metalle, bei abnehmender Temperatur ihren Widerstand bis gegen Null zu vermindern, beobachtet und daran

die Vermutung geknüpft, dass geringe Verunreinigungen daran die Schuld tragen könnten. Neue Versuche mit elektrolytisch gereinigtem Wismut, das zu einem Draht von 0·5 mm Durchmesser gepresst sich ohne Schwierigkeit aufwickeln liess, ergaben in der That eine vollkommen stetige Kurve, indem folgende spezifische Widerstände (auf 1 ccm bezogen) beobachtet wurden:

Temp.	+ 60·5	+ 19	— 61·2	— 202·2
Widerstand	133250	116180	83590	40780

Mit dieser Probe reinen Wismuts bestätigte sich die damals gemachte Beobachtung, dass die bekannte Wirkung des magnetischen Feldes, den Widerstand zu vermehren, bei abnehmender Temperatur sehr stark zunimmt. So wurden folgende Zahlen erhalten:

Feldstärke	0	1400	2750
Widerstand bei + 20	1·679	1·700	1·792
„ — 202	0·5723	1·4435	2·6801

Gestattet man sich eine Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt, so hätte man dort im Wismut ein Material, welches für sich ein absolut guter Leiter, im Magnetfelde ein Nichtleiter wäre. *W. O.*

---

69. Über die Änderungen magnetisierten Eisens und Stahls durch Abkühlen auf die Temperatur der flüssigen Luft von J. Dewar und J. A. Fleming (Proc. Roy. Soc. **60**, 57—71. 1896). Magnete aus Stahl aller Art, die vorher in einem starken Felde magnetisiert worden waren, verloren beim plötzlichen Abkühlen in flüssiger Luft einen Teil ihres Moments. Ist dagegen der dauernde Zustand erreicht, so bringt die Abkühlung bei den neuesten Magneten eine zeitliche Zunahme des Magnetismus hervor. Von der letzten Regel macht Nickelstahl mit 19 bis 29 % Nickel eine Ausnahme, denn bei diesem nimmt das permanente magnetische Moment bei Abkühlen regelmässig ab. Die Kurve des Moments zeigt für diese Stahlarten einen ziemlich starken Knick bei + 20 bis 50°, wo ein Maximum vorhanden ist.

Die Verf. schliessen daraus, dass die Abkühlung in flüssiger Luft ein gutes Mittel sei, Magnete künstlich zu „altern“. *W. O.*

---

70. Über die magnetische Permeabilität und Hysteresis des Eisens bei niedrigen Temperaturen von J. A. Fleming und J. Dewar (Proc. Roy. Soc. **60**, 81—95. 1896). Eisen zeigt je nach seinen Beimischungen und der Art seiner Behandlung ein ziemlich verschiedenartiges Verhalten bei niedrigen Temperaturen. Da ein allgemeines Gesetz sich noch nicht aussprechen lässt, muss wegen der Einzelheiten auf die Abhandlung verwiesen werden. *W. O.*

---

71. Die Elastizitätskoëffizienten und die Wellenbewegungserscheinungen als Funktionen der Molekulargewichte und spezifischen Wärmen von O. Förster (Zeitschr. f. Math. und Phys. 258—264. 1896). Auf Grund einer von Poisson aufgestellten Beziehung zwischen dem Elastizitätskoëffizienten, der Dichte und dem Molekulargewicht, die auf atomistischen Hypothesen beruht, entwickelt der

Verf. mittels eines Überganges, der dem Ref. unverständlich geblieben ist, die Formel $E = \left(\sqrt[3]{D.\,c.}\right)^7$, wo E der Elastizitätskoëffizient, D die Dichte und c die spezifische Wärme ist. Da auch die Übereinstimmung der berechneten Konstanten sehr viel zu wünschen übrig lässt, so wird der Hinweis genügen.

---

72. Osmotischer Druck von J. H. Poynting (Phil. Mag. (5) **42**, 289—300. 1896). „Da der osmotische Druck einer Lösung von der gleichen Ordnung ist, wie der „Gasdruck" des gelösten Stoffes bei gleicher Dichte, so werden wir naturgemäss versucht, ihn als einen Drucküberschuss zu denken, der durch die Bewegung der gelösten Molekeln hervorgerufen wird. Gehen wir von dieser Annahme aus, so finden wir uns alsbald von den Schwierigkeiten der Dissociationshypothese umgeben. Diese sind so gross, dass es der Mühe wert erscheint, unsere Vorstellungen von der Struktur der Flüssigkeiten in der Hoffnung zu untersuchen, da eine Hypothese zu finden, welche uns der Notwendigkeit überhebt, Dissociation anzunehmen."

Die gesuchte Hypothese wird darin gefunden, dass sich die Molekeln des Lösungsmittels mit denen des gelösten Stoffes zu Komplexen verbinden. In diesen ist das Lösungsmittel weniger frei, als vorher, und es können sich demnach von der Einheit der Oberfläche weniger Molekeln entfernen, als im reinen Lösungsmittel. Hieraus folgt in leicht ersichtlicher Weise die Dampfdruckverminderung und Gefrierpunktserniedrigung, sowie der osmotische Druck. Um die mehrfache Wirkung der Elektrolyte zu erklären, muss angenommen werden, dass Verbindung mit einem mehrfachen Betrage des Lösungsmittels stattfindet. Warum solche Lösungen elektrolytische Leitfähigkeit besitzen, geht hieraus nicht hervor.

Der Verf. hat ferner einige notwendige Konsequenzen seiner Ansicht nicht gezogen. Zunächst müssen alle normalen Stoffe sich mit gleich vielen Molekeln eines gegebenen Lösungsmittels verbinden, da äquimolekulare Lösungen gleiche Änderungen des Dampfdruckes etc. zeigen. Ferner muss zwischen allen gelösten Stoffen und allen Lösungsmitteln dies Verbindungsverhältnis das gleiche sein, da die relative Dampfdruckverminderung von der Natur beider unabhängig ist, und nur von der Verhältniszahl der Molekeln abhängt. Es hat mit einem Worte die chemische Natur der beteiligten Stoffe keinen Einfluss auf ihre Verbindungsfähigkeit zu komplexen Molekeln in der Lösung. Das wäre ohne Zweifel ein Gesetz von ganz ungemeiner Einfachheit, wenn es richtig wäre.

Der Verf. schliesst mit den Worten: „Die hier gemachte Voraussetzung ist in ihrer Einfachheit unzweifelhaft roh, aber meine Versuche, andere Betrachtungen einzuführen, wie z. B. die Dichteänderung in der Lösung, haben so verwickelte Resultate ergeben, dass noch viel extravagantere Annahmen würden gemacht werden müssen, um diese Ergebnisse mit den Thatsachen zu vereinigen. Ich lasse die Hypothese daher in dieser rohen Gestalt, in welcher sie wenigstens dazu dienen kann, zu zeigen, dass es nicht notwendig ist, den osmotischen Druck einer Dissociation zuzuschreiben, sondern dass er eher einer Association oder irgend einer Art von Verbindung zwischen Salz und Lösungsmittel zugeschrieben werden kann."

Die Vertreter des Standpunktes, dass die kinetischen Hypothesen sich längst überlebt haben, können sich keinen wirksameren Bundesgenossen wünschen, als

den hervorragenden englischen Physiker, der von den freundlichsten Absichten gegenüber dieser Hypothese beseelt ist. *W. O.*

---

73. Untersuchungen über die Esterbildung von H. Goldschmidt (Ber. **29**, 2208. 1896). Im Anschluss an seine früheren Versuche, welche die Auffassung der Esterbildung durch Salzsäure u. dgl. als rein katalytische Reaktion bestätigten (**20**, 141), weist der Verf. zunächst nach, dass die Reaktionsgeschwindigkeit geringer wird, wenn man die Konzentration der Wasserstoffionen durch den Zusatz des Neutralsalzes der benutzten Säure vermindert. Dazu diente Phenylessigsäure mit Pikrinsäure als Beschleuniger; es wurde mit Pikrinsäure allein die Konstante 0·0187, mit der äquivalenten Menge *p*-Toluidinpikrat 0·0086, mit der doppelten Menge des Salzes 0·0072 erhalten. Demgemäss muss die Esterbildung aus Säure und Alkohol ohne Zusatz als eine Autokatalyse aufgefasst werden; auch dies bestätigt sich dadurch, dass beim Verestern von Trichloressigsäure mit viel Alkohol nicht die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration sich erwies, wie das der zu erwartenden Reaktion erster Ordnung zukommt, sondern sich im Sinne der Konzentrationsänderung ändert. Eine Berechnung nach der Methode der veränderlichen Konzentration von van't Hoff ergab denn auch, dass es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt. Die Annahme der Autokatalyse verlangt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl der Konzentration der in jedem Augenblicke vorhandenen Säure, wie der der in jedem Augenblicke vorhandenen Wasserstoffionen proportional ist. Setzt man in erster Annäherung die Dissociation der aufgelösten Säure als konstant an, so folgt die gewöhnliche Formel der Reaktionen zweiter Ordnung. In der That bleiben die nach dieser Formel berechneten Konstanten aber nicht konstant; doch liegt hier ausser der erwähnten Vernachlässigung auch noch eine mit der Reaktion vorschreitende Veränderung des Mittels, in dem der Vorgang verläuft, vor, und damit ist eine weitere Ursache für die Veränderlichkeit des Geschwindigkeitskoëffizienten gegeben, die allerdings zunächst noch nicht der Rechnung zugänglich ist. *W. O.*

---

74. Über die Autokatalyse von F. G. Donnan. Der Verf. weist darauf hin, dass bei der Annahme des gewöhnlichen Dissociationsgesetzes für die in Alkohol gelöste Trichloressigsäure die von Goldschmidt (Ref. 73) als gültig nachgewiesene Gleichung zweiter Ordnung unmittelbar folgt, ohne dass man eine Beschleunigung durch die Wasserstoffionen annimmt. Bringt man diese noch in Rechnung, so folgt eine Gleichung dritter Ordnung; dass diese nicht gültig ist, scheint dem Verf. ein Beweis gegen die Annahme der Autokatalyse zu sein. *W. O.*

---

75. Eine neue Schüttelmaschine für Laboratorien von M. von Recklinghausen (Ber. **29**, 2372. 1896). Die Maschine beruht auf dem Ersatz der bisher meist benutzten hin- und hergehenden Bewegung durch eine schaukelnde. Es ist ein Tisch auf eine horizontale Axe gelagert, der durch eine Stange und Kurbel geschaukelt wird. *W. O.*

---

76. Über die Elektrolyse der Salze und Basen neben Ammoniak von S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch (Ber. **29,** 2436—2438. 1896). Bei der Elektrolyse des Ammoniaks unter Zusatz irgend eines anderen Salzes in dem Hofmannschen Versuche bekommt man immer zu wenig Stickstoff. Die Verf. haben ermittelt, dass sich neben dem Stickstoff merkliche Mengen von Hypochlorit und Chlorstickstoff bilden. Bei der Anwendung von Bromiden und Jodiden bilden sich die entsprechenden Verbindungen. Auch beim Zusatz von Fluoriden wird zu wenig Stickstoff erhalten, obwohl analoge Verbindungen nicht nachgewiesen werden konnten; hier nehmen die Verf. eine Verbindung des Fluors mit der Substanz der Elektroden an. *W. O.*

---

77. Über die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd von V. Meyer und M. von Recklinghausen (Ber. **29,** 2549—2560. 1896). Es wurde zuerst beobachtet, dass Wasserstoff in kleinen Gefässen (Proberöhren) ziemlich schnell von Kaliumpermanganatlösungen aufgenommen wurde, in grösseren Flaschen dagegen unverhältnismässig langsamer. Versuche auf der Schüttelmaschine ergaben bei neutralen und alkalischen Lösungen schnelle Absorption; saure lassen dagegen einen bedeutenden Gasrückstand, der sich als Sauerstoff erweist. Dieser betrug auf 39 ccm Wasserstoff zwischen 20 und 25 ccm Sauerstoff, während dieselbe Lösung mit Kohlensäure oder Luft geschüttelt unter gleichen Umständen nur 2 bis 3 ccm Sauerstoff gab. Diese Menge bleibt dann von der Dauer des Schüttelns unabhängig, und es entwickelt sich gar kein Sauerstoff, wenn man die Permanganatlösung mit reinem Sauerstoff schüttelt. Doch konnte der Vorgang nicht umgekehrt werden, weder Mangansulfat, noch der Hyperoxydschlamm vermochten unter gleichen Verhältnissen Sauerstoff aufzunehmen. Beim Stehen entwickelt sich langsam und unbegrenzt Sauerstoff.

Kohlenoxyd verhält sich ähnlich wie Wasserstoff und entwickelt auf 40 ccm 11 bis 14 ccm Sauerstoff.

Was die Erklärung anlangt, so verwerfen die Verf. zunächst die Annahme einer katalytischen Beschleunigung, da bei einer solchen das Gleichgewicht (dessen Vorhandensein aber zweifelhaft ist. Ref.) nur früher eintreten konnte, nicht aber eine Vermehrung des Sauerstoffs stattfinden. Auch das relative Vakuum durch das fremde Gas kann nicht herangezogen werden, da in einem wirklichen Vakuum nur 4 ccm Sauerstoff entwickelt waren. Zum Schluss wird auf die Versuche von van't Hoff und seinen Mitarbeitern über die Aktivierung des Sauerstoffs bei der Oxydation hingewiesen, und für den Fall des Wasserstoffs auch eine annähernde Übereinstimmung konstatiert; doch sprächen die Ergebnisse mit Kohlenoxyd dagegen.

In der Nachschrift erwähnt V. Meyer eine von van't Hoff vorgeschlagene Auffassung, die durch die Formel $2MnO_4H + H_2 = 2H_2O + 2MnO_2 + O_2$ ausgedrückt ist, und findet sie unannehmbar, weil damit die Oxydation durch Kaliumpermanganat unter Sauerstoffentwicklung ausgesprochen ist, was unzulässig sei. Indessen scheint doch eine solche Auffassung ganz wohl zulässig, da der Sauerstoff im Permanganat ein sehr viel höheres Potential hat, als der gasförmige. *W. O.*

---

78. Die Beziehung zwischen der Brechung der Elemente und ihren chemischen Äquivalenten von J. H. Gladstone (Proc. Roy. Soc. **60,** 140—146. 1896). Die Mitteilung enthält zunächst eine Neuberechnung der spezifischen und Atomrefraktionen der meisten Elemente, die nachstehend folgt.

Element	Atomgewicht	Spezifische Refraktion	Atomrefraktion
Wasserstoff	1·008	1·488	1·5
Lithium	7·0	0·514	3·6
Beryllium	9·0	0·733	6·6
Bor	11·0	0·436 oder 0·317	4·8 oder 3·5
Kohlenstoff	12·0	0·383	4·6
Stickstoff	14·03	0·343, etc.	4·8, etc.
Sauerstoff	16·0	0·203 oder 0·169	3·25 oder 2·7
Fluor	19·0	0·031	0·6?
Argon	19·94	0·159	3·17
Natrium	23·05	0·202	4·65
Magnesium	24·3	0·287	6·9
Aluminium	27·0	0·352	9·5
Silicium	28·4	0·250 oder 0·204	7·1 oder 5·8
Phosphor	31·0	0·594	18·4, etc.
Schwefel	32·0	0·422 oder 0·500, etc.	13·5 oder 16·0, etc.
Chlor	35·45	0·282 oder 0·302	10·0 oder 10·7
Kalium	39·11	0·205	8·0
Calcium	40·0	0·252	10·1
Titan	48·0	0·522	25·0
Vanadium	51·4	0·481	24·7?
Chrom	52·1	0·296	15·4
Mangan	55·0	0·208	11·5
Eisen	56·0	0·209 oder 0·355	11·7 oder 19·9
Nickel	58·7	0·186	11·0
Kobalt	59·5	0·183	10·9
Kupfer	63·6	0·184	11·7
Zink	65·3	0·151	9·9
Gallium	69·0	0·214	14·75
Arsenik	75·0	0·200	15·0
Selen	79·0	0·339, etc.	26·8, etc.
Brom	79·95	0·190 oder 0·213	15·2 oder 17·0
Rubidium	85·5	0·133	11·4
Strontium	87·66	0·152	13·3
Yttrium	89·1	0·197	17·6
Zirkonium	90·6	0·242	21·9
Rhodium	103·0	0·232	23·9?
Palladium	106·5	0·213	22·7
Silber	107·92	0·121	13·1
Kadmium	112·0	0·124	13·9
Indium	113·7	0·153	17·4
Zinn	119·0	0·232 oder 0·161	27·6 oder 19·2
Antimon	120·0	0·204 oder 0·200	24·5 oder 24·0
Jod	126·85	0·192 oder 0·214	24·4 oder 27·2
Cäsium	132·9	0·117	15·6
Baryum	137·43	0·117	16·1
Lanthanum	138·2	0·143	19·8
Cerium	140·2	0·143	20·0?
Iridium	193·1	0·165	31·9?
Platin	195·0	0·172	33·5
Gold	197·3	0·127	25·1
Quecksilber	200·0	0·107 oder 0·099	21·5 oder 19·8?
Thallium	204·0	0·106	21·6
Blei	206·95	0·129 oder 0·119	26·7? oder 24·5
Wismut	208·0	0·154	32·0?
Thorium	232·6	0·123	28·7

In einem zweiten Teil giebt der Verf. Rechnungen, nach welchen annähernd das Produkt aus der spezifischen Brechung und der Quadratwurzel aus dem Verbindungsgewicht eine Konstante sein soll. Früher hatte er angenommen, dass diese Konstante für alle metallischen Elemente (nur für solche ist die Beziehung aufgestellt) denselben Wert haben soll; inzwischen hat er sich überzeugt, dass die entsprechenden Mittelwerte zu sehr voneinander abweichen, indem sie mit der Valenz zunehmen. Aber auch in derselben Gruppe sind die Abweichungen häufig so bedeutend, dass es sich hier schwerlich um ein Naturgesetz handeln möchte. *W. O.*

---

79. Bemerkungen zu dem Aufsatze des Herrn P. Walden: Zur Charakteristik optisch isomerer Verbindungen von H. Traube (Ber. **29**, 2446—2447. 1896). Bezüglich der in diesem Aufsatze ausgesprochenen Ansicht, dass der von Pasteur aufgestellte Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und Krystallform oft fehle, wird hervorgehoben, dass der Nachweis enantiotroper Krystallform sich nicht einfach aus den beobachteten Flächen ergebe, sondern erst durch das Studium der Ätzfiguren, der Pyroelektrizität u. dgl. ermittelt werden müsse. In allen Fällen, in denen diese sorgfältigere Bestimmung des Symmetriecharakters stattgefunden habe, seien die Thatsachen mit dem Satze von Pasteur in Übereinstimmung gewesen. *W. O.*

---

80. Über die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenstoff (soll heissen **Kohlenoxyd)** von Hirt und V. Meyer (Ber. **29**, 2828—2831. 1896). Im Anschlusse an ihre erste Mitteilung (Ref. 78) erörtern die Verf. einige Erklärungsvorschläge, die ihnen von Fachgenossen gemacht worden sind. Doch erwies sich keiner von diesen als zutreffend. *W. O.*

---

81. Über die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper. IV., V. und VI. Mitteilung von L. Gattermann (Ber. **29**, 3034—3042. 1896). Es werden zunächst weitere Beispiele für den Übergang von Nitrokörpern in *p*-Amidooxyverbindungen beigebracht. Um die angenommene Bildung von Hydroxylaminkörpern als Zwischenstoffe nachzuweisen, führte der Verf. die Reduktion des Nitrobenzols bei Gegenwart von Bezaldehyd aus, wobei in der That ein Kondensationsprodukt von Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd entstand, das vorher von Bamberger (Ber. **27**, 1556) hergestellt worden ist. Eine Anzahl anderer Nitroverbindungen gab völlig entsprechende Verbindungen. *W. O.*

---

82. Über die lockere Bindung von Sauerstoff in gewissen Bakterien nach Versuchen von Ewart mitgeteilt von W. Pfeffer (Ber. Sächs. Ges. d. Wiss. 1896, 379—383). Eine Anzahl von Bakterien besitzt die Eigenschaft, ähnlich dem Hämoglobin des Blutes locker gebundenen Sauerstoff aufzuspeichern. Diese Eigenschaft ist an das Vorhandensein von Farbstoff insofern gebunden, als kein ungefärbtes Bakterium Sauerstoff speichert, während allerdings farbstoffhaltige beobachtet wurden, die keinen Sauerstoff speichern können. Der Nachweis wurde dadurch geführt, dass auf den Boden einer kleinen Glaskammer das Bakterium gebracht wurde, während in einem darüber befindlichen Hängetropfen sich sauer-

stoffbedürftige „Reagensbakterien" nach der von Engelmann ausgebildeten Methode befanden. Beim Durchleiten von Wasserstoff wurden die Reagensbakterien nach einiger Zeit bewegungslos; wurde dann der Wasserstoffstrom unterbrochen, so trat nach einiger Zeit wieder Bewegung ein, zum Zeichen, dass wieder Sauerstoff da war. Auch makroskopisch konnte der Sauerstoff nachgewiesen werden.

Die Sauerstoffbindung ist ebensowenig wie beim Hämoglobin an das Leben gebunden. *W. O.*

---

83. Elektrische Anomalie und chemische Konstitution von P. Drude (Ber. Sächs. Ges. d. Wiss. 1896, 431—435). Der Verf. hat einen Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und Konstitution und der Fähigkeit, anomale Brechung elektrischer Wellen zu erzeugen, aufgefunden. Da er über seine inzwischen erweiterten Ergebnisse in dieser Zeitschrift bald selbst berichten wird, so kann hier der Hinweis genügen. *W. O.*

---

84. Stellungsisomerie und optische Aktivität; die Methyl- und Äthylester der ortho-, meta- und para-Ditoluylweinsäure von P. Frankland und F. M. Wharton (Journ. Chem. Soc. 1896, 1309—1321). Durch die Einwirkung der Chloride der drei Toluylsäuren auf die beiden Ester der Weinsäure wurden sechs Ester ditoluylsubstituierter Weinsäuren gewonnen, deren Drehungen in einem ziemlich weiten Temperaturgebiete untersucht wurden. Die Drehungen nahmen alle mit steigender Temperatur ab, aber mit so wenig verschiedenen Koëffizienten, dass die Reihenfolge nicht gestört wurde. Es ergab sich allgemein, dass die Orthoverbindung die kleinste, die Paraverbindung die grösste spezifische Drehung hat, während die Metaverbindung in der Mitte liegt, doch näher der Orthoverbindung. Die Unterschiede sind ziemlich bedeutend, so hat der Orthoäthylester bei 100° die Drehung 54°, während der Paraäthylester 89° hat.

In einer späteren Mitteilung (ebenda, 1583—1592) werden auch Messungen der beiden Dibenzoylester hinzugefügt. Bezüglich der spezifischen Drehungen lagern sich die Benzolester zwischen die ortho- und meta-Verbindungen; dasselbe gilt für die von Guye eingeführte „molekulare Abweichung". Berechnet man dagegen die molekularen Drehungen, so stellen sich Kreuzungen mit der Temperatur zwischen den Orthoverbindungen und den Dibenzoylestern heraus, so dass also die Einführung des Orthomethyls nur einen sehr geringen Einfluss auf molekulare Drehung des Dibenzoylesters hat. *W. O.*

---

85. Die Wirkung des Lichtes auf Amylalkohol von A. Richardson und E. C. Fortley (Journ. Chem. Soc. 1896, 1349—1352). Amylalkohol wurde sorgfältig gereinigt und in Gegenwart von Sauerstoff dem Lichte ausgesetzt. Es ergab sich, dass er sehr bald sauer wurde und sich bedeutende Mengen von Wasserstoffsuperoxyd gebildet hatten. Wurde der Versuch bei Gegenwart von Wasser ausgeführt, so fand sich das Hyperoxyd wesentlich im Wasser gelöst vor. Als aber der Versuch unter sorgfältigem Ausschluss von Wasser wiederholt wurde, hatte sich gleichfalls Wasserstoffhyperoxyd in erheblicher Menge gebildet. Sauerstoff allein war weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° wirksam. Die saure Reaktion rührt von Valeriansäure her, die nachgewiesen wurde, und es wird folgendes Reaktionsschema gegeben: $2C_5H_{11}OH + 3O_2 = 2C_4H_9COOH + 2H_2O_2$.

Versuche mit niederen Alkoholen gaben kein Wasserstoffhyperoxyd oder nur zweifelhafte Spuren davon.

Ähnliche Wirkung zeigen noch Palmitin- und Stearinsäure, in Wasser aufgeschlemmt, und die sauren Lösungen einiger Alkaloïde. *W. O.*

---

86. Bemerkung über die Wirkung des Lichtes auf Äther von A. Richardson und E. C. Fortley (Journ. Chem. Soc. 1352—1355). Ältere Versuche des erstgenannten Autors (Journ. Chem. Soc. 51, 1891) hatten ergeben, dass auch trockener Äther mit Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd liefert. Die Versuche wurden unter Anwendung möglichst energischer Trockenmittel wiederholt, gaben aber dasselbe Resultat. Ebenso wurde ein früheres Ergebnis bestätigt, nach welchem Äther bei 100° auch im Dunkeln Hyperoxyd bildet. Nur ist es wesentlich, dass nicht alle Flüssigkeit in Dampf übergeht.

Als Oxydationsprodukte treten auf Acetaldehyd und Essigsäure. Kohlensäure konnte weder hier, noch bei der oben berichteten Oxydation des Amylalkohols nachgewiesen werden. *W. O.*

---

87. Molekulare Leitfähigkeit der Amidosulfonsäure von Joji Sakurai (Journ. Chem. Soc. 1654—1665. 1896). Die Säure erweist sich als eine stark dissociierte einbasische Säure, etwa der Leitfähigkeit der Jodsäure. Die Werte sind bei 25° zwischen den Verdünnungen 32—1024 Liter folgende:

v	μ	$100\,m$
32	295·8	79·09
64	324·9	86·87
128	341.9	91·42
256	359·2	96·04
512	362·0	96·79
1024	366·5	97·99

Das Natriumsalz hatte die Werte 84·25 bis 94·51; die Differenz 10·26 ist die regelmässige der Natriumsalze einbasischer Säuren. Die Leitfähigkeitswerte folgen nicht der Dissociationsformel; dagegen geben die von Rudolphi (**17**, 385) und van't Hoff (**18**, 300) ziemlich gute Konstanten. *W. O.*

---

88. Lösung und Diffusion einiger Metalle und Legierungen in Quecksilber von W. J. Humphreys (Journ. Chem. Soc. 1679—1691. 1896). Die früher (**21**, 325) erwähnten Versuche wurden auf Aluminium, Antimon, Kadmium, Magnesium und Thallium, sowie einige Legierungen ausgedehnt. Indem auf den früheren Bericht verwiesen wird, mag hier erwähnt werden, dass Magnesiumamalgam ganz die gleichen Erscheinungen freiwilliger schneller Oxydation zeigt, wie sie am Aluminium bekannt sind. Diese Erscheinungen rühren nicht etwa von einem galvanischen Gegensatze, oder sonstigen „Erregungen“ her, sondern allein daher, dass die auf den Metallen haftende Oxydschicht, welche die reinen Metalle wie ein Firnis schützt, bei den Amalgamen sich nicht in zusammenhängender Weise ausbilden kann und dadurch das Amalgam immer neue Flächen für die Oxydation darbietet. *W. O.*

---

89. Die Absorption der ultravioletten Strahlen durch die Krystalle und der Polychroïsmus im ultravioletten Spektralgebiete von V. Agafonow (Arch. sc. phys. nat. (4) **2**, 349—364. 1896). Die Erscheinung des Polychroïsmus ist bisher nur im Gebiete der sichtbaren Strahlen beobachtet und untersucht worden; der Verf. hat Stoffe aufzufinden sich bemüht, die auch im Ultravioletten diese Erscheinungen zeigen. Zu dem Zwecke wurde ein Spektrum der zwischen Kadmiumelektroden übergehenden Funken eines starken Induktionsapparates mittels eines Spektrographen mit Linsen aus Quarz und Flussspat entworfen und photographisch aufgenommen; vor den Spalt kam der zu untersuchende Krystall, und in den Gang der Lichtstrahlen war ein Rochonsches Prisma (ohne Kanadabalsam) eingeschaltet, durch welches zwei parallele, senkrecht zu einander polarisierte Spektra erzeugt wurden. Die Grenzen der Absorption wurden nach den Nummern bezeichnet, welche Mascart für das Funkenspektrum des Kadmiums gegeben hat.

Zur Untersuchung gelangten 130 verschiedene Stoffe aus dem anorganischen wie organischen Gebiete, von denen nur zwei, Hemimellithsäure und Turmalin ultravioletten Polychroïsmus zeigten. Absorption im Ultravioletten ist dagegen sehr viel vorhanden, namentlich bei organischen Verbindungen. Ausgeprägte Banden zeigen sich nur selten; gefunden wurden solche bei Magnesiumsulfat mit 7 Wasser zwischen Cd. 18—24; Ammonium-Nickelsulfat mit 6 Wasser: Bande zwischen 7 und 9, fast vollständige Absorption zwischen 18 und 23; Ammoniakalaun, Bande zwischen 18 und 23; Nickelnitrat mit 6 Wasser, Bande zwischen 6 und 9, übereinstimmend mit der am Ammoniumnickelsulfat; Salpeter, Bande zwischen 12 und 17, Baryumdithionat, Absorption rechts und links von 3 (grün); Anthrachinon, Absorption rechts und links von 6 (violett).

Während die meisten anorganischen Verbindungen, die im sichtbaren Spektrum nicht gefärbt sind, auch ultraviolette Strahlen durchlassen, giebt es nur wenige organische, die über Cd. 17 hinaus durchlässig sind; dies sind Weinsäure und einige ihrer Salze, Quecksilbercyanid, Citronensäure und Erythrit; letzterer lässt das ganze Spektrum durch.

Zum Schluss wird eine genauere Schilderung der Erscheinungen an den beiden mit Polychroïsmus behafteten Stoffe, Hemimellithsäure und Turmalin gegeben, wegen deren auf die Abhandlung verwiesen werden muss. *W. O.*

---

90. Über die Stetigkeit des isothermen Überganges vom flüssigen Zustande in den gasförmigen von Th. Preston (Phil. Mag. (5) **42**, 231—240. 1896). Die bekannte stetige Kurve, durch welche James Thomson die beiden Ecken der empirischen Isotherme für den Übergang zwischen Gas und Flüssigkeit überbrückte, und welche in der Formel von van der Waals einen analytischen Ausdruck gefunden hat, enthält neben den experimentell zugänglichen Überschreitungen des Siede- bez. Verflüssigungspunktes noch ein zwischenliegendes Gebiet, in welchem Druck und Volum gleichzeitig zu- und abnehmen, und welches daher physikalisch unmöglich ist.

Der Verf. versucht, den Zustand des Stoffes in diesem Gebiet durch folgende Betrachtung anschaulich zu machen. Denken wir uns eine siedende Flüssigkeit der Schwere entzogen, so wird keine Ausscheidung des Dampfes aus der Flüssigkeit eintreten, sondern dieser wird mit der übrigen Flüssigkeit ein schwammartiges Gemisch bilden. Achtet man nun darauf, dass der Druck b im Inneren

einer Dampfblase wegen der Oberflächenspannung T eine Funktion von deren Radius r ist, so folgt $b = p + 2T/r$, d. h. bei konstantem inneren Druck b muss der äussere p zunehmen, wenn r wächst, d. h. der Druck nimmt mit dem Gesamtvolum zu. Der Verf. verbessert die Formel noch, indem er die Veränderlichkeit des Dampfdruckes mit der Flächenkrümmung in Betracht zieht; ebenso überlegt er, was geschehen wird, wenn mehr und mehr von der Flüssigkeit in Dampf übergeht und dadurch schliesslich die erstere sich in Tropfen auflösen muss. Auf diese Darlegung soll nicht eingegangen werden, weil der ganze Ansatz von vornherein in einem Hauptpunkte bedenklich erscheint. Die fragliche Zustandsgleichung gilt für die Veränderlichen, Temperatur, Entropie, Druck und Volum, d. h. für Wärme- und Volumenergie, und ist unter der Voraussetzung aufgestellt, dass keine andere Energie für die Zustände in Frage kommt. Die Betrachtung des Verf. beruhen aber im Gegensatz dazu darauf, dass die Wirkung einer dritten Energie, der Oberflächenenergie, mit in Rechnung gezogen werden. Kann nun mit deren Hilfe auch ein ähnliches Verhalten, wie es die reine Wärme-Volum-Kurve andeutet, hergestellt werden (was dem Ref. durch die Betrachtungen des Verf. noch nicht ganz in befriedigender Weise erreicht zu sein scheint), so kann doch eine solche Darstellung nicht als Deutung der theoretischen Zustandsänderungen dienen, die unter ausdrücklichem Verzicht auf die Mitwirkung fremder Energien sich ergeben haben. *W. O.*

---

91. Über die Molekularkräfte und die Elastizität der Moleküle von Fürst B. Galitzin (Bull. Ac. Petersb. (3) **5**, 1—53. 1895). Der Verf. fasst die Stoffe als aus Atomen gebildet auf, auf denen sich elektromagnetische Schwingungen vollziehen, die bei konstanter Temperatur als ungedämpft angesehen werden können. Daraus entwickelt er eine Theorie der gegenseitigen Beeinflussung der Atome, die er folgendermassen zusammenfasst:

„Wenn zwei Moleküle in ihre gegenseitige Wirkungssphäre hineingeraten, so werden erzwungene Schwingungen hervorgerufen. Jedes Molekül sendet alsdann zwei verschiedene Arten von Schwingungen aus. Für die eine derselben ist die Schwingungsperiode grösser, für die andere dagegen kleiner, als die Eigenperiode der molekularen Resonatoren.

Diejenige Schwingung, welche einer grösseren Schwingungsdauer entspricht, fällt im allgemeinen intensiver aus.

Die mittlere elektrostatische Energie eines aus zwei Resonatoren bestehenden Systems ist gleich der mittleren elektromagnetischen Energie.

Die kinetische Energie der rotierenden Bewegung der Moleküle kann im Vergleich zu der fortschreitenden vernachlässigt werden.

Die mittlere ponderomotorische Kraft, welche zwischen zwei molekularen Resonatoren wirkt, kann als die wahre Ursache der Molekularkräfte angenommen werden.

Vergleicht man die Moleküle mit elektromagnetischen Resonatoren, so lässt sich folgern, dass dieselben eine verhältnismässig grosse Kapazität und kleinen Selbstinduktionskoëffizienten haben müssen.

Die Grösse der Molekularkräfte muss schneller als das umgekehrte Quadrat der Entfernung abnehmen. Das Wirkungsgesetz der Molekularkräfte ist im allgemeinen ein sehr kompliziertes.

Setzt man eine kreisförmige Gestalt der molekularen Resonatoren voraus, so wird in erster Annäherung für nicht zu kleine Entfernungen der Moleküle die zwischen ihnen thätige Molekularkraft umgekehrt proportional der vierten Potenz ihrer Entfernung abnehmen.

Für sehr kleine Entfernungen der Moleküle geht die anziehende Molekularkraft in eine abstossende über. Für grössere Entfernungen werden sie sich einfach nach dem Newtonschen Gesetze anziehen. Die abstossenden Kräfte ändern sich mit der Entfernung schneller, als die anziehenden. Die Moleküle kommen nie zur wirklichen Berührung.

Die scheinbare Elastizität der Moleküle erklärt sich als eine Folge der charakteristischen Eigenschaft der elektromagnetischen Molekularkräfte, für sehr kleine Entfernungen aus anziehenden in abstossende überzugehen. Die Undurchdringlichkeit und Unteilbarkeit der Atome lassen sich von diesem Standpunkte aus mit der diesen Eigenschaften widersprechenden Elastizität der Atome vollständig vereinigen.

Beim Zusammentreffen der Moleküle wird die Strahlung derselben verstärkt.

Beim Zusammentreffen dreier Moleküle werden ebenfalls erzwungene Schwingungen hervorgerufen, wobei jedes Molekül drei verschiedene Arten von Schwingungen aussendet.

Im allgemeinen ist die Anzahl der verschiedenen Arten erzwungener Schwingungen einfach gleich der Anzahl der zusammentreffenden Moleküle. Die Perioden dieser Schwingungen hängen unmittelbar von den Wurzeln gewisser algebraischer Gleichungen ab.

Auf jeden molekularen Resonator, der einem elektromagnetischen Wellenzuge ausgesetzt ist, wird eine mittlere ponderomotorische Kraft ausgeübt.

Ist die Wellenlänge der auffallenden Welle grösser, als die Wellenlänge des Resonators, so wird derselbe vom Wellenzuge angezogen; ist sie dagegen kleiner, so wird er abgestossen.

Die Änderung der kinetischen Energie der Moleküle ist proportional der Änderung des mittleren Wertes des Quadrats der Feldstärke.

Die dargelegte Theorie lässt unmittelbar die Art und Weise erkennen, wie die strahlende Energie in die Form der Bewegungsenergie der Moleküle übergeht."

Die Abhandlung ist bemerkenswert als ein weiteres ungewolltes Zugeständnis, dass der Versuch, die Materie rein kinetisch zu konstruieren, als hoffnungslos aufgegeben wird, indem andere Energieformen zur Vollendung des Bildes herangezogen werden müssen. *W. O.*

---

92. Über den Durchgang der Elektrizität durch Gase, die den Röntgenstrahlen ausgesetzt waren von J. J. Thomson und Rutherford (Phil. Mag. (5) **42,** 392—407. 1896). Von Röntgen war beobachtet worden, dass Gase durch die Beleuchtung mit X-Strahlen leitend werden und die Leitfähigkeit auch einige Zeit nachher beibehalten. Die Verf. haben die näheren Umstände dabei untersucht und kommen zu dem Ergebnis, dass die belichteten Gase sich so verhalten, wie sehr verdünnte Elektrolyte, indem eine gegebene Menge belichteten Gases nur eine bestimmte Elektrizitätsmenge leiten kann und darnach wieder ein Nichtleiter wird. Eine Berechnung eines Falles mit Wasserstoff ergab, dass der elektrolytisch leitende Teil nicht mehr als etwa den 10^{12}-ten Teil des Gases ausmachte,

so dass ein analytischer Nachweis der etwa stattgehabten Veränderung ausgeschlossen erscheint.

Verschiedene Gase verhalten sich unter sonst gleichen Umständen verschieden, indem Wasserstoff mehr als zwanzigmal weniger leitet, als Quecksilberdampf; die übrigen Gase liegen dazwischen. Allgemeine Beziehungen zur chemischen Beschaffenheit liessen sich nicht aufstellen. Polarisation der Elektroden konnte nicht nachgewiesen werden. *W. O.*

---

93. Theoretische Betrachtungen über die Trennung von Gasen durch Diffusion und ähnliche Prozesse von Lord Rayleigh (Phil. Mag. (5) **42**, 493—498. 1896). Die Arbeit enthält interessante Rechnungen über die Ergebnisse von Diffusionsversuchen zur Trennung gemischter Gase, die leider im Auszuge nicht wiedergegeben werden können. *W. O.*

---

94. Das Verhalten überhitzter Dämpfe und unterkühlter Flüssigkeiten mit besonderer Berücksichtigung der Kohlensäure von H. Lorenz (Ztschr. f. d. ges. Kälteindustrie **3**, 1—15. 1896). Es werden zuerst die allgemeinen Ausdrücke für die spezifische Wärme auf einem von Clausius abweichenden einfacheren Wege abgeleitet und dann auf das Verhalten der Kohlensäure, für welche allein hinreichend vollständige Messungen vorliegen, angewendet. Wegen der Einzelheiten der hierbei erhaltenen Ergebnisse, die neben ihrer praktischen Wichtigkeit auch Bedeutung für die Theorie der Zustandsgleichung haben, muss auf die Abhandlung verwiesen werden. *W. O.*

---

95. Theorie des Lindeschen Verfahrens der Luftverflüssigung und Sauerstoffgewinnung von H. Lorenz (Civilingenieur, **41**, 22 S. 1896). Nach der Entwicklung, dass ein vollkommenes Gas bei der arbeitslosen Durchströmung eines Drosselventils keine Temperaturänderung erfahren kann, wird das Ergebnis der Thomson-Jouleschen Versuche, dass die Abkühlung bei wirklichen Gasen vorhanden und dem Quadrat der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist, die entsprechende Formel $dT = adp/T^2$ oder integriert $T - T_0 = a(p - p_0)/\theta^2$, wo θ eine zwischen der Anfangs- und Endtemperatur belegene Mitteltemperatur ist. Weiter wird auch für reelle Gase die Konstanz der spezifischen Wärme bei konstantem Druck unter Zugrundlegung ebenderselben Beziehung abgeleitet.

Auf diesen theoretischen Grundlagen werden nun die Formeln für die beim Lindeschen Verfahren (**20**, 638) eintretenden Vorgänge berechnet. Die Einzelheiten mögen hier übergangen werden; das Ergebnis der Vergleichung mit den Messungen an wirklich arbeitenden Maschinen ist, dass eine Verbesserung wesentlich nach der Seite der thermischen Isolierung zu erfolgen hat.

Wegen der verschiedenen Flüchtigkeit von Sauerstoff und Stickstoff lässt sich das aus dem Lindeschen Apparat erhaltene Gemisch fraktionieren, bis reiner Sauerstoff übrig bleibt; die beim Verdampfen des Stickstoffs gelieferte Kälte wird dabei verwertet. Auch dieser Vorgang wird der Rechnung unterworfen. Es ergiebt sich, dass unter zulässigen Voraussetzungen sich auf 1 kg Kohle 1·3 kg Sauerstoff gewinnen lassen. *W. O.*

---

96. Die kalorischen Eigenschaften der Kohlensäure ausserhalb des Sättigungsgebietes von R. Mollier (Ztschr. f. d. ges. Kälteindustrie 1896, 7 S.).

Zur Lösung aller Aufgaben über das thermodynamische Verhalten eines Gases ist die Kenntnis eines Zusammenhanges zwischen p, v und t, und ausserdem der Ausdruck für die innere Energie U und die Entropie S als Funktion zweier dieser Grössen erforderlich. Die erste dieser Aufgaben ist durch die Untersuchungen von Amagat in weitem Umfange gelöst. Bezüglich der beiden anderen Grössen wird die Annahme gemacht, dass die spezifische Wärme bei konstantem Volum konstant ist. Dies ist zwar sicher nicht genau zutreffend, der Fehler aber bleibt im Gebiete der überhitzten Dämpfe gering. Dann gelten die Gleichungen $U = U' + c_v (t - t')$ und $S = S' + c_v \ln T/T'$, wo U', S' und T' die Anfangswerte bezeichnen. Da die zusammengehörigen Werte der Veränderlichen aus der Tabelle über v, pt entnommen werden müssten, so wurden folgende Interpolationsformeln berechnet: $U = 56{\cdot}6 - \frac{0{\cdot}1}{v + 0{\cdot}001} + 0{\cdot}182\,t$ für Volume unter 0·00167 cbm und $U = 56{\cdot}6 - \frac{0{\cdot}0625}{v} + 0{\cdot}182\,t$ für grössere Volume. Die Zahlen beziehen sich auf Kilogramm, Kubikmeter und Atmosphären (1 kg auf 1 qcm). Für die Entropie wird der Ausdruck gegeben $S = 0{\cdot}128 \log (v - 0{\cdot}00085) + 0{\cdot}42 \log T - 0{\cdot}562$.

Die Abhandlung enthält ausserdem eine Tabelle der Amagatschen Resultate über die Beziehung zwischen R und t für das Volum eins, sowie eine mit den erforderlichen Grössen für die Bildung gesättigten Dampfes. Hieran schliessen sich Berechnungen einiger technisch wichtiger Vorgänge mit Hilfe dieser Materialien. *W. O.*

---

97. **Elektrische Eigenschaften der Krystalle** von J. Beckenkamp (Vortr. im naturw. Verein Mühlhausen, S. A. 1896). Zwischen den durch Ätzversuche ermittelten Wachstumsrichtungen und dem Sinne der pyroelektrischen Ladungen stellt der Verf. folgenden Zusammenhang auf. Bestimmt man als positive Kraftrichtung die, bei welcher man von einer beim Erkalten negativen Stelle zu einer positiven fortschreitet, so finden sich „Homogenitätsgrenzen", an denen der Sinn der Kraftrichtung sich umkehrt. Bei Baryt ergaben sich die Kraftrichtungen übereinstimmend mit den Wachstumsrichtungen; beim Aragonit war das umgekehrte der Fall. Der Verf. stellt zur Deutung dieser Erscheinungen die Hypothese auf, dass die Krystallmolekeln von Ätherströmen parallel zu den drei Hauptschnitten (denen auch die Homogenitätsgrenzen entsprechen) umflossen seien. Das entgegengesetzte Verhalten der beiden genannten Stoffe soll daher rühren, dass der eine Stoff seine Lösungsfiguren bei der Behandlung mit Alkali, der andere mit Säuren zeigt. (Was aber wird sich bei der Behandlung mit indifferenten Lösungsmitteln ergeben?) *W. O.*

---

98. **Das Durchströmen unterkühlter Flüssigkeiten, nasser und überhitzter Dämpfe durch Drosselventile unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens der Kohlensäure in Kältemaschinen** von H. Lorenz (Ztschr. f. d. ges. Kälteindustrie, 1896, 13 S.). Wiewohl die Arbeit in erster Linie technische Aufgaben verfolgt, so hat ihr Inhalt doch genügend allgemein physikalisches Interesse, um wenn auch nicht ein ausführliches Referat, so doch einen Hinweis hier zu rechtfertigen. *W. O.*

Bücherschau.

Monographien aus der Geschichte der Chemie, herausgegeben von G. W. A. Kahlbaum. I. Heft: Die Einführung der Lavoisierschen Theorie im besonderen in Deutschland. Über den Anteil Lavoisiers an der Feststellung der das Wasser zusammensetzenden Gase von G. W. A. Kahlbaum und A. Hoffmann. XI + 211 S. Leipzig, J. A. Barth, 1897. Preis M. 4.—.

Mit dem vorliegenden ersten Hefte beginnt der Herausgeber, dessen eifrige Beschäftigung mit geschichtlichen Fragen in unserer Wissenschaft schon vielfach zu erwähnen war, ein Sammelwerk, das, in zwanglosen Heften erscheinend, einen Ort für die Veröffentlichung geschichtlicher Studien aus den Gebieten der Chemie allen beteiligten Forschern bieten soll. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass das Unternehmen mit Freude und Dank zu begrüssen ist; hat doch der Ref. seine Überzeugung bezüglich der Wichtigkeit geschichtlicher Studien nicht nur oft genug ausgesprochen, sondern auch nach Möglichkeit zu bethätigen gesucht.

Der Gegenstand des vorliegenden ersten Beitrages ist durch den Titel hinreichend genau gekennzeichnet. Es handelt sich für die Verfasser wesentlich darum, die durch H. Kopp veranlasste Meinung, die Theorie von Lavoisier habe sich in Deutschland langsam und schwierig verbreitet, zurechtzustellen, und die (auch schon wegen gewisser nationaler Eigentümlichkeiten wahrscheinliche) Thatsache einer schnellen und bereitwilligen Aufnahme der neuen Ideen nachzuweisen. Dies geschieht denn auch an der Hand eines eingehenden Studiums der zeitgenössischen Äusserungen.

Bezüglich des zweiten Themas erhalten wir einen weiteren Zug für das eigentümliche Charakterbild Lavoisiers, welcher bei hoher Begabung und lebendigstem Interesse für die reine Wissenschaft es nicht verschmähte, wissenschaftliche Thatsachen, deren Entdeckung anderen angehörte, sich zu Unrecht anzueignen. Schon Kopp hat auf diese Unehrlichkeit hingewiesen, und inzwischen sind noch weitere Fälle bekannt geworden.

Was die Einzelheiten der Arbeit anlangt, so wird man sich mit ihnen wohl fast überall einverstanden erklären können. Nur einige Kleinigkeiten sollen erwähnt werden. So ist die Deutung der Bemerkung von M. Fachs bezüglich der Silberkupellation (S. 11, unten) auf eine Kenntnis der Gewichtsvermehrung bei der Oxydation wohl unzulässig; vielmehr handelt es sich nur um eine Warnung vor unvollständiger Entfernung des in der Silberprobe enthaltenen Bleis. — Die S. 15 als unauffindber angegebene Arbeit Scheeles über die scheinbare Bildung von Erde aus Glas befindet sich in der Vorrede zu der Abhandlung von der Luft und dem Feuer (Klassiker der exakten Wiss. Nr. 58, Seite 5). — Seite 80 findet sich die Wiedergabe der Einwände de la Métheries gegen die neue Nomenklatur, wo vom Kalium die Rede ist, das damals noch gar nicht entdeckt war.

Abgesehen von diesen Kleinigkeiten hätte der Ref. allerdings noch einen Wunsch zu äussern, der ihm mehr am Herzen liegt. Aus der Behandlung geschichtlicher Fragen, wie sie namentlich früher in anderen Gebieten üblich war, droht auch für unser junges Gebiet eine Ansteckung durch die Verkennung der eigentlichen Aufgabe der Geschichte. Die Feststellung des einzelnen Thatsachenmaterials ist ja unzweifelhaft eine notwendige Vorarbeit für eine allgemeinere Auffassung und Darstellung der Entwicklungsgeschichte der Wissenschaft und für

das Herauspräparieren der entscheidenden Gedankengänge. Aber wir sollen uns die Unsummen überflüssiger Arbeit, die in jenen anderen Gebieten an die blosse Ansammlung gewendet worden sind, zur Warnung dienen lassen, und Spezialuntersuchungen nicht unternehmen ohne den Ausblick auf allgemeine Fragen. Solche treten in der vorliegenden Arbeit, die doch wohl als Beispiel dafür dienen soll, wie der Herausgeber die Thätigkeit organisiert und ausgeführt sehen möchte, kaum in den Vordergrund. So anerkennenswert die Zurückhaltung von vorzeitiger Verallgemeinerung ist: die Andeutung weiterer und wichtigerer Ziele der geschichtlichen Forschung auf chemischem Gebiete wäre das beste Mittel, dem Herausgeber die gewünschte Mitarbeiterschaft und ein allgemeines Interesse zu verschaffen. *W. O.*

Grundzüge einer thermodynamischen Theorie elektrochemischer Kräfte von A. H. Bucherer. 144 S. Freiberg i. S., Craz & Gerlach 1897. Preis M. 4.—.

Wenn ein Bergsteiger nach mühsamer Kletterarbeit einen schwierigen Gipfel erreicht hat, und er findet oben die Zeichen früherer Ersteigungen, so mischt sich der Freude über den errungenen Sieg ein je nach der Natur des Betreffenden mehr oder weniger entwickeltes Missgefühl bei. Er sagt sich, dass seine eigene Mühe und Anstrengung doch nicht geringer gewesen sei, als die des glücklicheren Vorgängers, an dem der Ruhm, das Ziel zuerst erreicht zu haben, haften bleibt, und dass es ungerecht ist, dass ihm selbst, der doch die gleiche Mühe gehabt, ja einen nach seiner Überzeugung sehr viel besseren Weg gefunden hat, von diesem Ruhme nichts zugebilligt werden soll. Und er giebt sich dann leicht einer Untersuchung darüber hin, ob denn die Stelle, wo sein Vorgänger den „Steinmann" errichtet hat, wirklich der Gipfel ist, da doch 25 Schritte weiter eine Platte sich befindet, die entschieden um einige Centimeter höher ist als jener Punkt. Und nach dem Abstiege giebt er nicht undeutlich zu verstehen, dass die Besteigung seines Vormannes eigentlich doch ganz verfehlt war, und dass, wenn es noch Gerechtigkeit in der Welt gäbe, ihm der Ruhm des eigentlichen Ersteigers nicht vorenthalten werden könnte.

Aus solchem Geiste ist das vorliegende Buch geschrieben, dessen Verfasser die wesentlichen Ergebnisse der neueren Theorie der elektrochemischen Erscheinungen auf einem anderen Wege abzuleiten sucht und dabei in heftigster Form gegen Begründer und Förderer dieser Theorie polemisiert. Der Grundgedanke der Darlegungen ist, dass man für jeden beliebigen Stoff einen Dampfdruck annehmen kann und dass aus den Verhältnissen dieser Dampfdrucke bei zusammengesetzten Gebilden sich gewisse Schlüsse ziehen lassen, welche Eigenschaften dieser Gebilde zum Ausdruck bringen. Soweit ist der Gedanke ganz richtig, wenn auch bei seiner Ausführung im einzelnen mancherlei Fehler unterlaufen. Er hat nur den Nachteil, dass die vorausgesetzten Dampfdrucke dem Experiment unzugänglich sind und deshalb nicht zu zahlenmässigen Schlüssen dienen können.

In seinem Eifer aber, die gänzliche Unbrauchbarkeit der Ansichten zu erweisen, welche er durch bessere zu ersetzen unternimmt, begiebt er sich auch auf einen Feldzug gegen die Theorie der freien Ionen und hofft durch den vielfach versuchten und immer wieder schiffbrüchig gewordenen Gedanken einer Association zwischen dem Lösungsmittel und dem Gelösten diese Theorie zu ersetzen. Seinen Darlegungen fehlt nur eines: die Auskunft, wodurch sich elektrolytisch leitende

Lösungen in ihrer Konstitution von denen unterscheiden, die diese Eigenschaft nicht haben.

Auf eine grosse Zahl weiterer Irrtümer und Unzulänglichkeiten in dem Buche soll hier nicht eingegangen werden; es mag deren Ermittelung und Aufklärung als bildende Übungsaufgabe für jüngere Elektrochemiker empfohlen werden. Vielmehr wünscht der Ref. zum Schluss hervorzuheben, dass sich in dem Buche trotz dieser Fehler und Irrtümer eine kräftige eigene Denkthätigkeit geltend macht, von deren Bethätigung noch Erspriessliches für die Wissenschaft erwartet werden kann, wenn der Verfasser sich die Fähigkeit objektiver Kritik sowohl anderen wie sich selbst gegenüber erworben haben wird. *W. O.*

Handbuch der Massanalyse, umfassend das gesamte Gebiet der Titriermethoden von W. Bersch. XVI u. 536 S. Wien, Pest und Leipzig, A. Hartleben 1897. Preis M. 7.20.

Als 227. Band der im gleichen Verlage erscheinenden chemisch-technischen Bibliothek liegt uns hier ein Lehrbuch der Massanalyse vor, das sich wesentlich an das weniger wissenschaftlich ausgebildete Publikum der Technik wendet und demgemäss den Gegenstand in ganz elementarer Gestalt behandelt. In Rücksicht auf diesen Kreis ist auch die allgemeine Einleitung über die chemischen Grundgesetze vielleicht wohl angebracht, indem sie das im früheren Unterricht Gelernte zurückruft.

Der Inhalt ist sachgemäss, und, was besonders anzuerkennen ist, es sind für die Darstellung und Beurteilung der Verhältnisse die neueren Fortschritte der Chemie überall, wenn auch zuweilen nur zwischen den Zeilen, herangezogen. Insofern kann das vorliegende Werk als das fortgeschrittenste der vorhandenen bezeichnet werden. Da der Verf. auch eine grosse Vollständigkeit der erprobten Methoden angestrebt und erreicht hat, so wird es trotz seines elementaren Charakters sich auch für den Physiker, der durch seine Arbeiten zur Anwendung analytisch-chemischer Methoden geführt wird, und gelegentlich auch für den geübten Physiko-Chemiker als nützlich erweisen. *W. O.*

Elektrochemische Übungsaufgaben für das Praktikum sowie zum Selbstunterricht zusammengestellt von F. Oettel. VIII + 53 S. Halle a. S., W. Knapp, 1897. Preis M. 3.—.

Vielen Lehrern und Laboratoriumsleitern wird das kurzgefasste Büchlein willkommen sein, das der Verf. zunächst zum Zwecke eigener Unterrichtsthätigkeit zusammengestellt hat. Die Anwendung elektrolytischer Methoden verlässt soeben das bisher ausschliesslich innegehabte Gebiet der Analyse und wendet sich schnell präparativen Arbeiten zu; dem Lehrer erwächst hieraus die Pflicht, seinen Schülern wenigstens die typischen Fälle geläufig zu machen. Der Verf. hat durch eine grössere Anzahl Mitteilungen seine besondere Befähigung für die Ersinnung leichter und lehrreicher elektrolytischer Experimente wiederholt erwiesen; so wird auch das vorliegende Büchlein sich unzweifelhaft einer wohlwollenden Aufnahme und bald ausgiebiger Benutzung erfreuen. *W. O.*

Chemie und Physiologie des Malzes und Bieres von E. Prior. X + 597 S. Leipzig, J. A. Barth. Preis M. 11.—.

Das Buch bildet den fünften Band der bereits angezeigten Bibliothek für Nahrungsmittelchemiker. Wiewohl der Gegenstand dem Interessenkreise dieser Zeitschrift fern liegt, so dürfte doch ein Hinweis darauf nicht ganz überflüssig sein. Unter den wichtigsten Aufgaben, mit denen sich die physikalische Chemie in nächster Zukunft zu beschäftigen hat, ist in erster Linie die Erforschung der katalytischen Erscheinungen zu nennen. Die Vorgänge der Malzgewinnung und der Gärung sind aber eminent katalytische, und das seit Jahrhunderten in diesem praktischen Gebiete aufgehäufte Thatsachenmaterial kann plötzlich eine unerwartete Wichtigkeit für die allgemeine Auffassung und Deutung dieses Gebietes gewinnen. Als bequemer Führer in dieses verwickelte Thatsachengebiet kann Priors Werk wohl empfohlen werden, zumal es durch ausgedehnte Quellenangaben dem arbeitenden Forscher ermöglicht, nach Bedarf zu den Originalmitteilungen aufzusteigen.

W. O.

Ein deutsches Testament. I. Die Natur als Organismus von H. Astl-Leonhard. XI + 262 S. Selbstverlag des Verfassers, Wien, Ferrogasse 5. 1897.

Wer von uns allen hat nicht in den Jahren, wo der Bart und die Philosophie zu wachsen beginnen, den Rausch gefühlt, den das erste Regen der spekulativen Schwingen, der erste Flug in die Unendlichkeit des Denkbaren hervorruft? Bei dem normalen Deutschen äussert sich die Wirkung dieses Rausches zunächst in einer unstillbaren Disputiersucht, und wohl nur wenige werden es ganz vermieden haben, auch gelegentlich das geduldigere Papier als Niederlage ihrer weltbewegenden Ideen in Anspruch zu nehmen. Auch das ist nicht zu tadeln, denn es gehört zu den sichersten Heilmitteln gegen jenen Rausch und hat den Vorzug, dass seine Anwendung auch die üblichen Nachwirkungen mildert, wenn es den Zweck der Ernüchterung sachgemäss erreicht hat.

Nur in wenigen schweren Fällen ist die Narkose so gross, dass sie nicht nur das Niederschreiben, sondern sogar die Drucklegung der Ergebnisse jener Geistesflüge überdauert. Das Resultat kann von zweierlei Art sein. Entweder bleibt der Blick für alle Zukunft geblendet; der Betroffene sieht nur, was in seiner nächsten Richtung liegt, und die Welt ist um ein „philosophisches System" reicher. Oder der Jüngling lernt wirklich das Fliegen; dann aber merkt er schnell, wie weit er wirklich gelangen kann, und kann nun, wenn er sonst das Zeug dazu hat, ein Forscher werden. Das wäre er aber meist auch geworden, wenn er seine ersten Flugversuche nicht hätte drucken lassen.

Die Nutzanwendung dieser allgemeinen Betrachtungen auf das vorliegende Buch ist kurz. Der Verfasser hat einen hohen Flug unternommen, vermag aber sich noch nicht gerade und sicher nach seinem Ziel zu bewegen. Mit einer erfreulichen Gesinnung ist ein wenig besonnenes Denken verbunden; durch eine ausgeprägte Freude am Barocken verwischt er häufig den Eindruck an sich ganz brauchbarer Gedankenansätze. Fehler in seinen Berichten über Thatsächliches, schiefe und ungenaue Auffassungen kommen dazu. So wird er den von ihm gewünschten und erwarteten Erfolg auf seine Zeit nicht erzielen; doch wird er vielleicht noch das Fliegen erlernen, wenn er zu lernen gelernt haben wird.

W. O.

Werden. Sein. Vergehen. Zur Grundlegung der Philosophie auf naturwissenschaftlicher Basis von A. Drescher. VI u. 104 S. Giessen, Rickersche Buchhandlung 1897. Preis M. 2.50.

Der Verf. empfindet die Schwierigkeiten der Konstruktion eines Weltbildes aus den bisher gebräuchlichen Bestandteilen eines materiellen Trägers und der daran haftenden Kräfte; insbesondere vermisst er die Möglichkeit, die geistigen Erscheinungen unterzubringen. Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen, nimmt er an, dass alle räumlichen und zeitlichen Vorgänge darin bestehen, dass sich überall, wo etwas auftritt, Materie aus dem Raume bildet, und dort, wo etwas aufhört zu sein, Materie sich in dem Raum auflöst. Wegen der Stetigkeit aller Naturvorgänge stellt sich dieses Auftreten und Verschwinden in der Gestalt von mehr oder weniger verwickelten Wellen dar, die weiter aus elektrischen Kreisströmen zusammengesetzt werden. Die geistigen Vorgänge schreibt der Verf. von vornherein der so definierten Materie zu, und beschäftigt sich im wesentlichen, darzulegen, dass man eine angenäherte Skizze der wissenschaftlich bekannten Erscheinungen mit diesen Hilfsmitteln ausführen kann.

Das Gedankenmaterial, mit dem dieser Bau ausgeführt worden ist, kann nicht wohl als neu bezeichnet werden, wenn es auch vielleicht in genau dieser Zusammenstellung noch nicht versucht worden ist. Auch hat der Ref. in der Schrift nichts finden können, wovon er den Eindruck gehabt hat, dass es einmal einen wichtigen Bestandteil unseres wissenschaftlichen Denkens bilden wird. Bei der vorwiegend qualitativen Art der Betrachtung ist eine unmittelbare Anwendung auf die Aufklärung bestimmter physiko-chemischer oder biologischer Probleme auch so gut wie ausgeschlossen. So bleibt nichts übrig, als die Schrift unter die vielen gutgemeinten und von achtungswerter Gesinnung zeugenden Ergebnisse des unvertilgbaren metaphysischen Dranges zu rechnen und sie zu den vielen ihresgleichen zu thun. *W. O.*

Tabellen für Gasanalysen, gasvolumetrische Arbeiten, Stickstoffbestimmung u. s. w. von G. Lunge. Zwei Tafeln. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1897. In Umschlag gefalzt M. 2.—.

Die Tabellen enthalten einmal die Reduktion abgelesener Gasvolume auf null Grad in vierstelligen Zahlen, zweitens die entsprechende Reduktion auf 760 mm Barometerstand. Zugefügt sind einige kleine Tabellen über den Dampfdruck des Wassers, die Umrechnung von Volum auf Gewicht bei den wichtigsten Gasen u. s. w. Auf Pappe aufgezogen und an die Wand des Laboratoriums gehängt, werden diese Tabellen eine zweckmässige Erleichterung überall dort sein, wo man mit der Messung von Gasen zu analytischen Zwecken zu thun hat. *W. O.*

Éclairage électrique von J. Lefevre. 192 S. **Piles électriques** von Ch. Fabry. 166 S. Paris, Gauthier-Villars et Sohn; Masson et Co. 1897.

Die zwei vorliegenden weiteren Bändchen aus der mehrfach angezeigten encyclopédie des aide-mémoire zeigen die charakteristischen Eigentümlichkeiten der wertvollen Sammlung: kurzgefasste und klare Darlegung des wichtigsten aus dem behandelten Gebiete, allerdings mit ganz vorwiegender Berücksichtigung der französischen Forscher und Verhältnisse. *W. O.*

Über den Urstoff und seine Energie. I. Teil: **Eine physikalisch-chemische Untersuchung über die theoretische Bedeutung der Gesetze von Dulong-Petit und Kopp auf der Grundlage einer kinetischen Theorie des festen Aggregatzustandes** von H. Keller. (58 S.) Leipzig, B. G. Teubner 1896. Preis M. 2.—.

Der Verf. ist wie viele andere unzufrieden mit der üblichen kinetischen Theorie des festen Aggregatzustandes und versucht eine andere aufzustellen, die auf der Betrachtung der Schwingungen eines Urstoffes beruht, aus dem sich alle Elemente zusammensetzen sollen. Aus diesen Betrachtungen wird abgeleitet, dass alle Atome die gleiche Wärmekapazität haben, und dass die Wärmekapazität der Verbindungen gleich der Summe der Wärmekapazitäten der Elemente sein soll. Ohne auf die Kritik dieser Ableitung, die der Ref. als vielfach bedenklich bezeichnen muss, einzugehen, mag betont werden, dass bekanntlich das Gesetz von Dulong-Petit bedeutende Abweichungen bei festen Körpern zeigt und das Gesetz von Kopp bei zusammengesetzteren Gasen (Gase werden vom Verf. ausdrücklich in seine Ableitungen einbezogen) nicht erfüllt ist, obwohl bei Gasen nach den üblichen theoretischen Ansichten die störenden Umstände am geringsten sein sollten.

Die Abhandlung bildet einen weiteren lehrreichen Beitrag für die Geschichte der kinetischen Hypothese. Ein Einfluss auf den thatsächlichen Bestand der Wissenschaft ist von ihr nicht zu erwarten. *W. O.*

Die Weisheit von der Welt-Kraft. Eine Dynamosophie. Mit einem Vorwort über Röntgenstrahlen von F. Mack. 66 S. Leipzig, O. Weber, 1897. Preis M. 1.—.

Wenn man versucht, das vorliegende Heft zu lesen, so fühlt man sich um fast ein Jahrhundert in die blühendste Zeit der deutschen Naturphilosophie zurückversetzt. „Allgemeine Dualität ist somit das Prinzip aller Naturerklärung; es ist erstes Prinzip einer philosophischen Naturlehre, in der ganzen Natur auf Polarität und Dualismus auszugehen. Andererseits ist letzter Endzweck aller Naturbetrachtung die Erkenntnis der absoluten Einheit, welche das Ganze umfasst, und die sich in der Natur nur von ihrer einen Seite zu erkennen giebt."

Es ist, als hörte man ein ganzes Chor von Schelling und seinen Schülern sprechen, und es wäre psychologisch höchst interessant, zu ermitteln, ob die Anschauungen dieses 1897 datierten Werkes auf unbewusstem Atavismus beruhen, oder unmittelbar durch die Naturphilosophen vom Anfange dieses Jahrhunderts beeinflusst sind. *W. O.*

Die Benzoltheorie von W. Marckwald. (Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge. Hrsg. von F. B. Ahrens. 1. Heft.) 34 Seiten. Stuttgart, F. Enke. 1897. Preis M. 1.—.

In einer von F. Ahrens herausgegebenen Sammlung chemischer und chemietechnischer Vorträge ist das vorliegende Heft als eine geschichtliche Zusammenstellung der über die Konstitution des Benzols und seiner Abkömmlinge vorgeschlagenen Ansichten und Hypothesen erschienen. Es ist wohlbekannt, wie die anschauliche Zusammenfassung der Thatsachen durch das Kekulésche Sechseck ein ausserordentlich wirksames Hilfsmittel zur Ordnung und dadurch zur Belebung der Forschungen in dem Gebiete der aromatischen Verbindungen abgegeben hat, so

dass die Entwicklung der „aromatischen Chemie“ mit grösstem Recht aus jener Zeit zu datieren ist. Aber ebenso bekannt ist, dass sich eine Reihe später ermittelter Thatsachen und Überlegungen nicht recht hat dem Schema unterwerfen lassen wollen, so dass bis auf den heutigen Tag die Frage nach der „richtigen“ Formel des Benzols nicht widerspruchsfrei entschieden ist. Für die verschiedenen Stadien dieser Verhandlung bietet die vorliegende Zusammenfassung einen angenehmen und recht zuverlässigen Führer.

Die Moral dieses langen und doch unentschieden gebliebenen Kampfes hat der Verf. allerdings nicht gezogen. Sie scheint am deutlichsten in einer Äusserung ausgesprochen zu sein, die der Ref. gelegentlich von einem der hervorragendsten und eifrigsten Bearbeiter dieser Aufgabe gehört hat. Dieser fasste den unvereinbaren Charakter der verschiedenen Ergebnisse der Arbeiten in den ingrimmigen Ausruf zusammen: Ich glaube, das Benzol hat überhaupt keine Formel! Der Ref. konnte dem geehrten Fachgenossen nur Recht geben.

Das heisst: ein chemischer Formelausdruck von der üblichen Beschaffenheit wird und muss immer nur eine begrenzte Summe von Thatsachen darstellen können; je genauer wir uns mit dem Verhalten eines Stoffes bekannt machen, je mannigfaltiger also die darzustellenden Beziehungen werden, um so eher müssen sich die Widersprüche zwischen den Thatsachen und ihrer bildlichen Veranschaulichung in den Strukturformeln zeigen. Die Ursache davon ist, dass diese Schemata ausser dem, was sie darstellen sollen, noch eine Anzahl weiterer Beziehungen enthalten, die durch die Beschaffenheit des Darstellungsmittels, und nicht durch die des Darzustellenden bedingt sind; dass solche fremde Bestandteile sich mit später gefundenen Thatsachen im Einklange erweisen werden, ist im allgemeinen nicht anzunehmen. *W. O.*

Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen von J. H. van't Hoff. Deutsch bearbeitet von Th. Paul. IV + 95 S. Leipzig, W. Engelmann, 1897. Preis geh. M. 3.—; kart. M. 3.50.

Der einfache Satz von den „kondensierten Systemen“, dass sie bei einer bestimmten Temperatur und bestimmtem Druck sprungweise in die reziproken übergehen, gewinnt eine unerwartete Mannigfaltigkeit, wenn es sich um mehrere Bestandteile handelt, die miteinander Doppelverbindungen bilden können, und es ist bekannt, dass seit etwa zehn Jahren sowohl van't Hoff selbst, wie auch eine grosse Zahl seiner Schüler an der Aufklärung der hier auftretenden Erscheinungen gearbeitet haben. Das vorliegende, aus Amsterdamer und Berliner Vorlesungen entstandene Buch enthält in ungemein klarer und anregender Darstellung die Zusammenfassung dieser Arbeiten. Die einleitenden Kapitel über die allgemeinen und theoretischen Verhältnisse haben sowohl durch ihren Inhalt, wie durch die Art der Darstellung ein bedeutend über den speziellen Gegenstand hinausreichendes Interesse.

Von einer Analyse des Inhaltes kann hier wohl abgesehen werden, da sich wohl kein Jünger unserer Wissenschaft die Freude versagen wird, mit dem Werke persönliche Bekanntschaft zu machen. Es verdient noch bemerkt zu werden, dass durch die Mitwirkung des an zweiter Stelle genannten Bearbeiters das Buch auch sprachlich vollkommen einwandfrei zu tage getreten ist. *W. O.*

Die Akkumulatoren für stationäre elektrische Anlagen von C. Heim. 2. Aufl. VI + 138 S. Leipzig, O. Leiner, 1897. Preis M. 3.—.

Von dem ähnlichen Schriftchen von Elbs unterscheidet sich das vorliegende Buch, das aus des Verf. ausführlicherem Werke über Gleichstrom-Beleuchtungsanlagen entstanden ist, durch die eingehendere Behandlung der mehr elektrotechnischen Seite der Sache. Der Inhalt zerfällt in fünf Abschnitte: Wirkungsweise und Konstruktion der Akkumulatoren im allgemeinen; Beschreibung ausgeführter Konstruktionen; Betrieb elektrischer Beleuchtungsanlagen mit Akkumulatoren, wobei die Schaltungen und die Hilfsapparate ausführlich erörtert werden; Aufstellung und Wartung, sowie Betriebsstörungen und deren Beseitigung; Kosten der Akkumulatoren nebst den Hilfsapparaten.

Es lässt sich absehen, dass in ganz kurzer Zeit der elektrische Strom im Laboratorium nicht nur wie bisher zu elektrolytischen Zwecken und allenfalls im Schmelzofen verwendet werden wird, sondern auch noch für mechanische Antriebe aller Art, für die jetzt Turbinen und Heissluftmaschinen dienen, ferner für die Zuführung messbarer Energie-, insbesondere Wärmemengen u. dergl. Es wird mit einem Wort die elektrische Leitung für die laufende Arbeit bald ebenso unentbehrlich sein, wie die Gasleitung. Hier ist dann wegen der Schwankungen in der Hauptleitung die vorgängige Aufspeicherung der elektrischen Energie in Akkumulatoren, welche in weiten Grenzen konstante Spannung gewähren, abgesehen von den Vorteilen der beliebigen Transformation, der gewiesene Weg für diese Art der Anwendung. Für derartige Anlagen wird man das vorliegende Buch mit Vorteil zu Rate ziehen.

W. O.

Druckfehler-Berichtigungen.

Band **21**, Seite 281 (Abhandl. Schiff und Monsacchi, Über Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen etc.).

Zeile 14 und 16 v. o.:

statt	14	1.0559	1.0547	− 0.0012
	4	1.0133	1.0134	+ 0.0001
lies	14	1.0559	1.0556	− 0.0003
	4	1.0133	1.0138	+ 0.0005.

Zeile 18 v. o.:

statt $D^{23}/_4 = 0.9976 + 0\ 0040113\,p + 0.00000941\,p^2$

lies $D^{23}/_4 = 0.9976 + 0.0040105\,p + 0.00000947\,p^2$.

Band **22**, Seite 209, Zeile 14 v. o. (Abhandl.: E. Overton, Über die osmotischen Eigenschaften der Zelle etc.):

statt Abteilung der freien Elektrizitäten lies Ableitung der freien Elektrizitäten.

Band **22**, Seite 211, Zeile 12 v. u.:

statt Ferrosulfat lies Ferrisulfat.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

UND

J. H. VAN'T HOFF
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

XXII. BAND. 4. HEFT.

MIT 43 FIGUREN IM TEXT, NEBST TITEL UND INHALT ZUM XXII. BANDE.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1897.

Ausgegeben am 18. Mai 1897.